

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. А. Н. Лебедев, акад. И. Н. Назаров, акад. А. И. Некрасов, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

24-й ГОД ИЗДАНИЯ

1956

ТОМ 108, № 1

### СОДЕРЖАНИЕ

#### МАТЕМАТИКА

Стр.

- |   |    |
|---|----|
| И. С. Градштейн. Системы дифференциальных уравнений гиперболического типа с малыми множителями при производных . . . . .                              | 9  |
| М. А. Евграфов. Полнота системы собственных функций некоторого класса операторов в линейном топологическом пространстве с несчетным базисом . . . . . | 13 |
| Л. Д. Кудрявцев. О решении вариационным методом эллиптических уравнений, вырождающихся на границе области . . . . .                                   | 16 |
| Б. Я. Левин. Распределение корней экспоненциальных сумм . . . . .   | 20 |
| А. Ф. Леонтьев. О сходимости последовательности полиномов Дирихле . . . . .   | 23 |
| А. И. Мальцев. О представлениях моделей . . . . .   | 27 |

#### ГИДРОМЕХАНИКА

- |  |    |
|--|----|
| А. Г. Амелин и М. И. Беляков. К вопросу об осаждении капель из потока . . . . .                                  | 31 |
| Г. Н. Пыхтеев. Точное решение задачи отрывного обтекания по схеме Кирхгофа для одного семейства кривых . . . . . | 34 |

#### ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

- |   |    |
|---|----|
| А. Г. Бабуков. Об одной граничной задаче теории глубинного насоса . . . . . | 39 |
|---|----|

#### ФИЗИКА

- |   |    |
|---|----|
| А. И. Андриевский и В. А. Журавлев. Релаксация фотопроводимости двуокиси олова . . . . .  | 43 |
| А. А. Воробьев. Оптическое поглощение в соединениях металлов первой и второй групп таблицы Менделеева и энергия кристаллической решетки . . . . . | 47 |
| А. Е. Глауберман. К теории дипольных кристаллов во внешнем электрическом поле . . . . .   | 49 |
| И. С. Горбань и А. А. Шишловский. Аномальная дисперсия света в простейших растворах неорганических соединений . . . . .                           | 53 |
| Р. С. Ингарден. О новом типе релятивистски инвариантных линейных локальных уравнений поля . . . . .   | 56 |
| П. Г. Кард. Графический метод расчета многослойных покрытий . . . . .   | 60 |

	<i>Стр.</i>
А. П. Комар, М. В. Стабников и Д. А. Яшин. Диффузионная камера низкого давления . . . . .	64
А. И. Кузьмин, Г. В. Скрыпин, Г. В. Тянутова и Ю. Г. Шафер. Уникальная вспышка интенсивности космических лучей . . . . .	66
С. В. Тябликов и А. Ц. Аматауни. Основное состояние антиферромагнетика в методе элементарных возбуждений . . . . .	69
А. А. Юзефович, Т. Н. Миршанов и Ю. А. Дунаев. Визуализация аэродинамических спектров обтекания осесимметричных тел при помощи плоского слоя цветного газа . . . . .	73
 <b>ОКЕАНОЛОГИЯ</b>	
А. П. Лисицын и А. В. Фотиев. Объемный вес современных осадков Берингова моря . . . . .	75
 <b>ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА</b>	
А. М. Самарин и Д. Я. Свет. О модуляционной рефлектометрии расплавленных металлов . . . . .	79
 <b>ХИМИЯ</b>	
К. А. Андрианов и В. Г. Дубровина. Синтез алкилацетоксиэпоксисиланов	83
Б. Н. Дашкевич и С. С. Жудер. Реакция Гриньяра с некоторыми непредельными кетонами, содержащими фурановое ядро . . . . .	87
Б. М. Красовицкий, Р. М. Мацкевич и Т. М. Никишова. О зависимости между строением и некоторыми свойствами ряда азокрасителей, содержащих амидные группировки . . . . .	91
А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин и М. В. Курашев. Синтез изопропилнафталина и вторичного бутилнафталина алкилированием нафталина олефинами . . . . .	95
В. И. Шарков и Р. К. Боярская. О строении студней агар-агара . . . . .	99
 <b>ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>	
М. М. Егоров, К. Г. Красильников и Е. А. Сысоев. Теплоты смачивания водой силикагелей различной степени гидратации . . . . .	103
Р. И. Каганович, М. А. Герович и Э. Х. Еникеев. О механизме выделения кислорода из концентрированных растворов кислот . . . . .	107
М. А. Лошкарев и М. П. Севрюгина. О новой группе ингибиторов катодного выделения металлов . . . . .	111
Б. Ф. Марков. Электродвижущие силы термоцепей с расплавленными солями	115
 <b>ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ</b>	
В. Т. Малышек. Классификация нефтей и природных вод по их поверхностной активности . . . . .	119
А. М. Розен. К аналогии между противоточным изотопным обменом и адсорбционными процессами . . . . .	122
З. А. Шека и К. Ф. Карлышева. Применение радиоактивных изотопов к изучению поведения примесей в цинковом сернокислом электролите . . . . .	126
 <b>ГЕОЛОГИЯ</b>	
М. К. Калинин. Об источниках терригенного материала в пермский и триасовый периоды на севере Средней Сибири . . . . .	131
И. Ю. Лапкин и Б. П. Стерлин. О Днепровско-Донецком грабене . . . . .	135
 <b>МИНЕРАЛОГИЯ</b>	
А. Г. Коссовская и В. Д. Шутов. Об эпигенетических новообразованиях эпидота и цоизита из мезозойских и верхнепалеозойских отложений Западного Верхоянья . . . . .	139
 <b>ПЕТРОГРАФИЯ</b>	
М. А. Лицарев. О волластоните из архейского метаморфического комплекса Алданского массива . . . . .	143
 <b>ПОЧВОВЕДЕНИЕ</b>	
В. Р. Волобуев. Исследование почвенно-климатических отношений с учетом радиационного баланса земной поверхности . . . . .	147



## МИКРОБИОЛОГИЯ

Стр.

- М. И. Гольдин. Новый метод разделения вирусов растений . . . . . 151

## МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

- Р. В. Федорова. О различиях пыльцы дикорастущих и культурных злаков . . . 553

## ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

- В. В. Пиневич. Влияние гранулированных фосфорных удобрений и фосфобактерина на состав зерна пшеницы . . . . . 157

## ФИЗИОЛОГИЯ

- Р. С. Полякова. О взаимосвязи величины и строения мозга некоторых видов грызунов с их образом жизни и двигательной активностью . . . . . 160

## ПАРАЗИТОЛОГИЯ

- С. Г. Мюге. К физиологии питания галловой нематоды . . . . . 164  
К. М. Рыжиков, Н. М. Губанов и К. П. Федоров. Расшифровка биологического цикла протостронгилюсов зайца-беляка . . . . . 166

## CONTENTS

### MATHEMATICS

Pages

- I. S. Gradshteyn. On a System of Hyperbolic Differential Equations with Small Coefficients in the Derivatives . . . . . 9  
M. A. Evgrafov. Completeness of a System of Characteristic Functions of a Certain Class of Operators in a Linear Topological Space with an Enumerable Basis . . . 13  
L. D. Kudrjavev. On the Solution by the Variation Method of Elliptical Equations that Degenerate at the Domain Boundary . . . . . 16  
B. J. Levin. Distribution of Roots of Exponential Sums . . . . . 20  
A. F. Leontiev. On the Convergence of a Sequence of Dirichlet Polynomials . . . 23  
A. I. Maltzev. On Representations of Models . . . . . 27

### FLUID MECHANICS

- A. G. Amelin and M. I. Beliaikov. On the Deposition of Drops from a Flow . . . . 31  
G. N. Pykhteyev. An Exact Solution of the Problem of Kirchhoff's Flow with Separation for one Family of Curves . . . . . 34

### THEORY OF ELASTICITY

- A. G. Babukov. On a Boundary Problem in the Deep Well Pump Theory . . . . . 39

### PHYSICS

- A. I. Andrievsky and V. A. Zhuravlev. Relaxation of the Photoelectric Conductivity of Stannic Oxide . . . . . 43  
A. A. Vorobiev. Optical Absorption in Compounds of Metals of the First and Second Group in the Periodic Table, and the Energy of the Crystalline Lattice . . . . 47  
A. E. Glaubergerman. On the Theory of Dipole Crystals in an External Electric Field . . . . . 49  
I. S. Gorban and A. A. Shishlovsky. Anomalous Dispersion of Light in Simple Solutions of Inorganic Compounds . . . . . 49  
R. S. Ingarden. On a New Type of Relativistically Invariant Linear Local Field Equations . . . . . 56  
P. G. Kard. A Graphical Method for the Design of Multilayered Coatings . . . . 60  
A. P. Komar, M. V. Stabnikov and D. A. Yashin. Low Pressure Diffusion Chambers . . . . . 64  
A. I. Kuzmin, G. V. Scripin, G. V. Tjanutova and J. G. Shafer. A Unique Flash of Intensity of Cosmic Rays . . . . . 66  
S. V. Tiablikov and A. Ts. Amatuni. The Ground State of an Antiferromagnetic in the Method of Elementary Excitations . . . . . 69  
A. A. Yuzefovich, T. N. Mirshanov and J. A. Dunaev. Visualization of Aerodynamic Spectra of a Flow Past Axially Symmetrical Bodies by means of a Flat Layer of Coloured Gas . . . . . 73

- A. P. Lisitzyn and A. V. Fotiev. The Volume Weight of Modern Sediments of the Bering Sea . . . . . 75

## TECHNICAL PHYSICS

- A. M. Samarin and D. J. Svet. On Modulation Reflectometry of Molten Metals . . . . . 79

## CHEMISTRY

- K. A. Andrianov and V. G. Dubrovina. Synthesis of Alkylacetoxypoxysilanes . . . . . 83  
 B. N. Dashkevich and S. S. Zhuder. Grignard Reaction with Certain Unsaturated Ketones Containing Furan Nucleus . . . . . 87  
 B. M. Krasovitsky, R. M. Matskevich and T. M. Nikishova. On the Relationship Between the Structure and Certain Properties of Azodyes Containing Amide Groups . . . . . 91  
 A. V. Topchiev, J. M. Paushkin and M. V. Kurashev. Synthesis of Isopropyl-naphthalene and Secondary Butylnaphthalene through Alkylation of Naphthalene by Olefines . . . . . 95  
 V. I. Sharkov and R. K. Boyarskaya. On the Structure of Agar-Agar Jellies . . . . . 99

## PHYSICAL CHEMISTRY

- M. M. Egorov, K. G. Krassilnikov and E. A. Syssoev. Water Wetting Heats of Various Silica Gels with Reference to their Degree of Hydration . . . . . 103  
 R. I. Kaganovich, M. A. Gerovich and E. Kh. Enikeyev. On the Mechanism of Oxygen Liberation from Concentrated Solutions of Acids . . . . . 107  
 M. A. Loshkarev and M. P. Sevringuina. On a New Group of Inhibitors in the Cathodic Liberation of Metals . . . . . 111  
 B. F. Markov. Electromotive Forces of Thermochains with Melted Salts . . . . . 115

## CHEMICAL TECHNOLOGY

- V. T. Malyshek. Classification of Petroleum and Natural Waters According to Their Surface Activity . . . . . 119  
 A. M. Rosen. On the Analogy between the Isotope Exchange in Counter Current Columns and Absorption Processes . . . . . 122  
 Z. A. Sheka and K. F. Karlysheva. Use of Radioactive Isotopes in Studying the Behaviour of Impurities in a Zinc Sulphate Electrolyte . . . . . 126

## GEOLOGY

- M. K. Kalinko. Sources of Terrigenous Material During Permian and Triassic Period in the Northern Part of Middle Siberia . . . . . 131  
 I. J. Lapkin and B. P. Sterlin. A Contribution to the Knowledge of the Dnieper-Donetz Graben . . . . . 135

## MINERALOGY

- A. G. Kossowskaya and V. D. Shutov. About Epigenetic New Structures of Epidote and Zoisite from Mesozoic and Upper-Palaeozoic Deposits of West Verchoyan . . . . . 139

## PETROGRAPHY

- M. A. Litsarev. About Wollastonite from the Archean Metamorphic Complex of the Aldan Massif . . . . . 143

## SOIL SCIENCE

- V. R. Volobuev. A Study of the Relations Between Soil and Climate, with Reference to the Radiation Balance of the Earth Surface . . . . . 147

## MICROBIOLOGY

- M. I. Goldin. A New Method of Separation of Plant Viruses . . . . . 151

## PLANT MORPHOLOGY

- R. V. Fedorova. Difference in the Pollen of Wild and Cultivated Grasses . . . . . 153



**PLANT PHYSIOLOGY**

*Page*

- V. V. Pinevich. Influence Produced by Granulated Phosphorous Fertilizers and Phosphobacterine upon the Chemical Composition on Grain in Triticum . . . . . 157

**PHYSIOLOGY**

- R. S. Poliakova. On a Correlation Between the Size and Structure of Brain in Certain Rodents Species and their Mode of Life and Motor Activity . . . . . 160

**PARASITOLOGY**

- S. G. Múge. A Contribution to the Study of the Nutrition Physiology of the Gall Nematode . . . . . 164  
K. M. Ryjikov, N. M. Gubanov and K. P. Fedorov. An Interpretation of the Biological Cycle of Protostrongylus in Lepus variabilis . . . . . 166

## ПОПРАВКИ

В статье С. Ф. Родионова и Е. Д. Шолохова «Исследование яркости неба в области около  $1 \mu$  во время солнечного затмения 30 июня 1954 года», помещенной в ДАН, т. 105, № 4, 1955 г.:

Стр. 676, 1 строка снизу

Напечатано

$\Phi-3 (\lambda_{\text{макс}} = 0,1 \mu)$ .

Следует читать

$\Phi-3 (\lambda_{\text{макс}} = 0,71 \mu)$ .

Стр. 678, строки 3, 17, 29, 33

$\Phi-3$

$\Phi-2$

В подписи к рис. 1, строка 5

$I_{1\mu}/I_{0,1\mu}$

$I_{1\mu}/I_{0,71\mu}$

Заглавие статьи Л. П. Нестеренко, помещенной в ДАН, т. 106, № 3, 1956 г., следует читать: «О некоторых закономерностях распространения и состава нижнетрещичных отложений в западной части Донецкого бассейна».



И. С. ГРАДШТЕЙН

# СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ГИПЕРБОЛИЧЕСКОГО ТИПА С МАЛЫМИ МНОЖИТЕЛЯМИ ПРИ ПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 31 XII 1955)

Исследование законности предельного перехода в обыкновенных дифференциальных уравнениях с малыми множителями при производных основано на теории асимптотической устойчивости по Ляпунову и теореме о непрерывной зависимости решений дифференциальных уравнений от начальных значений и правых частей. Для гиперболических систем дифференциальных уравнений роль второй теоремы играет теорема Петровского<sup>(1)</sup>. Однако в теореме Петровского для получения некоторой гладкости решений систем уравнений на начальные значения накладываются гораздо более жесткие требования гладкости. Поэтому для того, чтобы использовать теорему Петровского, пришлось выбрать довольно частный вид уравнений и накладывать на начальные значения и свободные члены требование бесконечной гладкости. При таких ограничениях удалось доказать следующую теорему.

Рассмотрим систему уравнений:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \sum_{j,k} a_{ij}^{(k)}(t, 0) \frac{\partial u_j}{\partial x_k} + \sum_{l,k} b_{il}^{(k)}(t, 0) \frac{\partial v_l}{\partial x_k} + \sum_j c_{ij}(t, 0) u_j + \sum_l q_{il}(t, 0) v_l + f_i(t, x, 0)^*;$$
(1a)

$$0 = \sum_j \gamma_{sj}(t, 0) u_j + \sum_l x_{sl}(t, 0) v_l + h_s(t, x, 0)$$
(1б)

$$(i, j = 1, 2, \dots, m; s, l = 1, 2, \dots, \mu; k = 1, 2, \dots, n)$$

при начальных значениях  $u(0, x)$ , заданных в некоторой замкнутой области  $Q$   $n$ -мерного пространства. Эту систему при  $0 \leq t \leq T$  мы будем предполагать гиперболической в смысле Петровского, понимая под этим следующее: если уравнения (1б) решить относительно  $v_l$  и полученные таким образом функции подставить в (1a), то относительно неизвестных функций  $u_j$  получится гиперболическая в смысле Петровского система. Кроме того мы предположим, что на отрезке  $[0, T]$  действительные части всех корней  $\lambda_i$  уравнения

$$\text{Det}(\{x_{sl}(t, 0)\} - \lambda E) = 0$$
(2)

отрицательны.

\* Полужирными буквами обозначены векторы.

Решение системы (1) мы будем записывать так:  $u(t, x, 0)$ ,  $v(t, x, 0)$ .

Наряду с этим рассмотрим решение  $U(t, \eta)$ ,  $V(t, \eta)$  также гиперболической в смысле Петровского системы уравнений:

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} = \sum_{j,k} a_{ij}^{(k)}(t, \eta) \frac{\partial U_l}{\partial x_k} + \sum_{l,k} b_{il}^{(k)}(t, \eta) \frac{\partial V_l}{\partial x_k} + \sum_j c_{ij}(t, \eta) U_j + \sum_l q_{il}(t, \eta) V_l + f_i(t, x, \eta), \quad (3a)$$

$$\frac{\partial V_s}{\partial t} = \sum_{j,k} \alpha_{sj}^{(k)}(t, \eta) \frac{\partial U_l}{\partial x_k} + \sum_{l,k} \beta_{sl}^{(k)}(t, \eta) \frac{\partial V_l}{\partial x_k} + \frac{1}{\eta} \left\{ \sum_j \gamma_{sj}(t, \eta) U_j + \sum_l x_{sl}(t, \eta) V_l + h_s(t, x, \eta) \right\} \quad (3b)$$

$$(i, j = 1, 2, \dots, m; \quad l, s = 1, 2, \dots, \mu; \quad k = 1, 2, \dots, n).$$

Относительно свободных членов и коэффициентов, входящих в уравнения (1) и (3), мы сделаем следующие предположения.

Все коэффициенты  $a_{ij}^{(k)}(t, \eta)$ ,  $b_{il}^{(k)}(t, \eta)$ ,  $c_{ij}(t, \eta)$ ,  $q_{il}(t, \eta)$ ,  $\alpha_{sj}^{(k)}(t, \eta)$ ,  $\beta_{sl}^{(k)}(t, \eta)$ ,  $\gamma_{sj}(t, \eta)$ ,  $x_{sl}(t, \eta)$  и первые производные этих коэффициентов по  $t$  непрерывны по  $t$  и  $\eta$  при  $0 \leq t \leq T$ ,  $0 \leq \eta \leq \eta_0$ . Свободные члены  $f_i(t, x, \eta)$ ,  $h_s(t, x, \eta)$  и производные  $\partial h_s(t, x, \eta) / \partial t$  в цилиндре  $(Q[0, T])$  при  $0 \leq \eta \leq \eta_0$  имеют производные любого порядка по любым комбинациям  $x_k$ , непрерывные по  $t$ , и  $x$  равностепенно непрерывные по  $\eta$ . Кроме того существуют числа  $M$  и  $a$  такие, что производные в указанной области удовлетворяют неравенствам

$$\left| \frac{\partial^r f_i}{\partial x_1^{r_1} \dots \partial x_n^{r_n}} \right| \leq a^r M, \quad \left| \frac{\partial^r h_s}{\partial x_1^{r_1} \dots \partial x_n^{r_n}} \right| \leq a^r M \quad (r_1 + \dots + r_n = r) \quad (4)$$

при любых комбинациях  $n$  целых неотрицательных чисел  $r_1, \dots, r_n$ .

Система (3) рассматривается при начальных значениях  $U(0, x) = u(0, x)$ ,  $V(0, x)$ , определенных на множестве  $Q$  и обладающих непрерывными частными производными любого порядка по любой комбинации  $x_k$ . Эти частные производные удовлетворяют неравенствам

$$\left| \frac{\partial^r U_i(0, x)}{\partial x_1^{r_1} \dots \partial x_n^{r_n}} \right| \leq a^r M, \quad \left| \frac{\partial^r V_s(0, x)}{\partial x_1^{r_1} \dots \partial x_n^{r_n}} \right| \leq a^r M \quad (r_1 + \dots + r_n = r) \quad (5)$$

для любых комбинаций  $n$  целых неотрицательных чисел  $r_1, \dots, r_n$ .

**Теорема 1.** При соблюдении всех указанных условий для искомых функций и их производных будут иметь место соотношения

$$\lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{\partial^r U(t, x, \eta)}{\partial x_1^{r_1} \dots \partial x_n^{r_n}} = \frac{\partial^r u(t, x, 0)}{\partial x_1^{r_1} \dots \partial x_n^{r_n}} \quad (0 \leq t \leq T);$$

$$\lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{\partial^r V(t, x, \eta)}{\partial x_1^{r_1} \dots \partial x_n^{r_n}} = \frac{\partial^r v(t, x, 0)}{\partial x_1^{r_1} \dots \partial x_n^{r_n}} \quad (0 < t_1 \leq t \leq T) \quad (6)$$

для любых комбинаций  $n$  целых неотрицательных чисел  $r_1, \dots, r_n$ .



*Равенства (6) имеют место в общей части областей (коноидов), в которых определены решения систем (1) и (3).*

Доказательство этой теоремы аналогично доказательству, опубликованному мною ранее для систем обыкновенных дифференциальных уравнений <sup>(2)</sup>.

Для гиперболических систем, в которых нет необходимости накладывать на начальные условия жесткие требования, можно ожидать, что требование бесконечной гладкости окажется излишним. Это ожидание оправдывается при исследовании полулинейных гиперболических систем с двумя независимыми переменными. Благодаря этому вопрос о законности предельного перехода в полулинейных гиперболических системах с двумя независимыми переменными и малыми множителями при производных можно считать теперь в основном решенным. Формулируем это решение.

Пусть дана система уравнений

$$h(t, x, u, v, 0) = 0. \quad (7)$$

Функции  $h_i$  предполагаются непрерывными и имеющими непрерывные производные первого порядка в некоторой области  $S$ , которая будет определена позже.

Рассмотрим множество  $R$  точек, координаты  $t, x, u, v$  которых удовлетворяют системе (7) и обладают следующим свойством: действительные части всех корней уравнения

$$\text{Det} \parallel \partial h_i / \partial v_j - \lambda E \parallel = 0 \quad (8)$$

отрицательны, если производные  $\partial h_i / \partial v_j$  взяты в точках множества  $R$ .

Семейство систем дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = h(t^*, x^*, u^*, w, 0) \quad (9)$$

определяет движение, асимптотически устойчивое относительно множества  $R$  (определение этого понятия см. <sup>(2)</sup>) при условии, что особые точки  $t^*, x^*, u^*, w^* = v^*$  этого семейства принадлежат множеству  $R$ .

Назовем подпространства  $t = t^*, x = x^*, u = u^*$ , пересекающиеся с множеством  $R$ , фазовыми плоскостями системы (9). Пусть координатами точки множества  $R$ , лежащей в фазовой плоскости  $t = t^*, x = x^*, u = u^*$ , будут  $v^*$ . Множество точек фазовой плоскости  $t = t^*, x = x^*, u = u^*$ , исходя из которых интегральные кривые при  $\tau \rightarrow +\infty$  неограниченно приближаются к точке  $v^*$ , мы будем называть множествами, отделенными особой точкой  $t^*, x^*, u^*, v^*$  системы (9). Очевидно, в каждой фазовой плоскости имеются свои отделенные множества. Объединение всех множеств, отделенных всеми точками множества  $R$ , мы будем называть оболочкой  $S$ , отделенной множеством  $R$ .

Всякая интегральная кривая системы (9), исходящая (при  $\tau = 0$ ) из точки  $t^*, x^*, u^*, W \in S$  и проходящая в фазовой плоскости  $t = t^*, x = x^*, u = u^*$ , при  $\tau \rightarrow +\infty$  приближается к особой точке  $t^*, x^*, u^*, v^*$ , в отделенное множество которой она входит.

**Теорема 2.** Пусть  $u = u(t, x, 0)$ ,  $v = v(t, x, 0)$  непрерывное решение гиперболической в узком смысле <sup>(3)</sup> системы уравнений

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^m a_{ij}(t, x, 0) \frac{\partial u_j}{\partial x} + \sum_{j=1}^p b_{ij}(t, x, 0) \frac{\partial v_j}{\partial x} + f_i(t, x, u, v, 0), \quad (10a)$$

$$0 = h(t, x, u, v, 0), \quad (10б)$$

и пусть двумерная поверхность  $u = u(t, x, 0)$ ,  $v = v(t, x, 0)$  при  $0 \leq t \leq T$ ,  $a \leq x \leq b$  целиком лежит в области  $R$ .

Наряду с этим рассмотрим решение  $U(t, x, \eta)$ ,  $V(t, x, \eta)$  также гиперболической в узком смысле <sup>(3)</sup> системы дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^m a_{ij}(t, x, \eta) \frac{\partial U_j}{\partial x} + \sum_{j=1}^{\mu} b_{ij}(t, x, \eta) \frac{\partial V_j}{\partial x} + f_i(t, x, U, V, \eta); \quad (11a)$$

$$\frac{\partial V_s}{\partial t} = \sum_{j=1}^m \alpha_{sj}(t, x, \eta) \frac{\partial U_j}{\partial x} + \sum_{j=1}^{\mu} \beta_{sj}(t, x, \eta) \frac{\partial V_j}{\partial x} + \frac{1}{\eta} h_s(t, x, U, V, \eta) \quad (11b)$$

при начальных значениях  $U(0, x) = u(0, x)$ ,  $V(0, x)$ .

При этом предполагается, что в оболочке  $S$  функции  $f_i$  и  $h_h$  имеют производные первого порядка по  $t, x, u, v$ , что функции  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $\alpha_{sj}$ ,  $\beta_{sj}$  имеют производные второго порядка по  $t$  и  $x$  и что все эти функции и их производные непрерывны по всем переменным (при  $0 \leq \eta \leq \eta_0$ ). Функции  $U(0, x)$ ,  $V(0, x)$  предполагаются непрерывно дифференцируемыми на отрезке  $a \leq x \leq b$ .

В таком случае

$$\begin{aligned} \lim_{\eta \rightarrow +0} U(t, x, \eta) &= u(t, x, 0) & (0 \leq t \leq T); \\ \lim_{\eta \rightarrow +0} V(t, x, \eta) &= v(t, x, 0) & (0 < t_1 \leq t \leq T) \end{aligned} \quad (12)$$

имеют место на общей части двух косоугольных трапеций, общим основанием которых служит отрезок  $a \leq x \leq b$  и которые служат, соответственно, областями определения решений систем (10) и (11).

Как теорему 1, так и теорему 2 можно обобщить на случай, когда множителями при производных в различных уравнениях являются различные степени малого параметра (ср. <sup>(2)</sup>, теорема 2).

Поступило  
30 XII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. Г. Петровский, Матем. сборн., 2(44): 5, 815 (1937). <sup>2</sup> И. С. Градштейн, Матем. сборн., 32(74): 1, 263 (1953). <sup>3</sup> И. Г. Петровский, Лекции по уравнениям с частными производными, изд. 2-е, М.—Л., 1953, стр. 81.



М. А. ЕВГРАФОВ

**ПОЛНОТА СИСТЕМЫ СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ НЕКОТОРОГО  
КЛАССА ОПЕРАТОРОВ В ЛИНЕЙНОМ ТОПОЛОГИЧЕСКОМ  
ПРОСТРАНСТВЕ С НЕСЧЕТНЫМ БАЗИСОМ**

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 31 XII 1955)

Рассмотрим линейное топологическое пространство  $\mathfrak{U}(\sigma(r))$ , состоящее из функций  $f(x)$ , определенных на интервале  $(0, \infty)$  и удовлетворяющих условию

$$\int_0^{\infty} |f(x)| e^{-xr} dx = e^{o(\sigma(r))},$$

в котором задана топология понятием сходимости:  $f_N \rightarrow 0$  если

$$\int_0^{\infty} |f_N(x)| e^{-xr} dx \leq \varepsilon_N e^{\delta_N \sigma(r)}, \quad \varepsilon_N \rightarrow 0, \quad \delta_N \rightarrow 0.$$

Здесь  $\sigma(r) \rightarrow \infty$  при  $r \rightarrow 0$  быстрее, чем  $\ln \frac{1}{r}$ , а  $f(x)$  имеет особенности не хуже, чем  $\delta$ -функция.

Рассмотрим в  $\mathfrak{U}(\sigma(r))$  оператор  $A(F)$  вида

$$A(F(x)) = \rho(x) F(x) + \int_0^x \varepsilon_\lambda(x) F(\lambda) d\lambda.$$

Оператор  $A^*(F)$

$$A^*(F(x)) = \rho(x) F(x) + \int_x^{\infty} \varepsilon_x(\lambda) F(\lambda) d\lambda$$

мы будем называть союзным с оператором  $A(F)$ .

Операторы  $A(F)$  и  $A^*(F)$  заведомо будут непрерывными в  $\mathfrak{U}(\sigma(r))$ , если

$$\int_0^{\infty} e^{-\lambda r} \int_{\lambda}^{\infty} |\varepsilon_\lambda(x)| e^{-(x-\lambda)r} dx d\lambda = e^{o(\sigma(r))},$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\lambda r} \int_0^{\lambda} |\varepsilon_x(\lambda)| e^{-(x-\lambda)r} dx d\lambda = e^{o(\sigma(r))}, \quad \int_0^{\infty} |\rho(x)| e^{-xr} dx = e^{o(\sigma(r))}.$$

Для простоты формулировок мы будем предполагать, что  $\rho(x)$  непрерывно дифференцируема,  $\rho'(x) \neq 0$  и  $\rho(x_1) \neq \rho(x_2)$  при  $x_1 \neq x_2$ .

Все дальнейшее по существу опирается на следующую лемму.

**Лемма.** Пусть  $K(x, t)$  удовлетворяет условиям:

$$1. K(x, t) = 0 \text{ при } x < t; \quad \int_t^A |K(x, t)| dx < \infty \text{ при любом } A < \infty.$$

2. Существует такое число  $h > 0$ , что

$$\sup_{t \geq 0} \int_t^{t+h} |K(x, t)| dx = \theta < 1.$$

3. При любом  $r > 0$  сходится ряд

$$S(r) = \sum_{k=0}^{\infty} (1 - \theta)^{-k-1} \gamma_1(r) \dots \gamma_k(r), \quad \gamma_{k+1}(r) = \sup_{t \geq kh} \int_0^{\infty} |K(x, t, t)| e^{-xr} dx.$$

Тогда, если  $\int_0^{\infty} |\varphi(x)| e^{-xr} dx < \infty$  при любом  $r > 0$ , существует единственное решение уравнения

$$f(x) = \varphi(x) + \int_0^x K(x, t) f(t) dt, \quad x > 0,$$

причем

$$\int_0^{\infty} |f(x)| e^{-xr} dx \leq S(r) \int_0^{\infty} |\varphi(x)| e^{-xr} dx.$$

При помощи этой леммы легко доказываются следующие утверждения.

Теорема 1. Пусть оператор  $A(F)$  таков, что  $\varepsilon_\lambda(x)$  удовлетворяет условиям:

$$1. \int_0^\mu \left| \frac{\varepsilon_x(\mu)}{\rho(\mu) - \rho(x)} \right| dx < \infty, \quad \int_\mu^\infty \left| \frac{\varepsilon_\mu(x)}{\rho(\mu) - \rho(x)} \right| e^{-xr} dx = e^{\sigma(r)}.$$

2. Для каждого  $\mu \geq 0$  существует такое число  $h(\mu)$ ,  $\inf_{\mu \geq 0} h(\mu) > 0$ , что

$$\sup_{t \geq \mu} \int_0^{t+h(\mu)} \left| \frac{\varepsilon_t(x)}{\rho(\mu) - \rho(x)} \right| dx = \theta < 1, \quad \sup_{h(\mu) \leq t \leq \mu} \int_{t-h(\mu)}^t \left| \frac{\varepsilon_x(t)}{\rho(\mu) - \rho(x)} \right| dx \leq \theta < 1.$$

3. Для любого  $r > 0$  сходятся ряды

$$S_\mu(r) = \sum_{k=0}^{\infty} (1 - \theta)^{-k-1} \gamma_{\mu, 1}(r) \dots \gamma_{\mu, k}(r),$$

$$\gamma_{\mu, k+1}(r) = \sup_{t \geq \mu + kh(\mu)} \int_0^{\infty} \left| \frac{\varepsilon_t(t+s)}{\rho(\mu) - \rho(t+s)} \right| e^{-sr} ds,$$

$$S_\mu^*(r) = \sum_{k=0}^{\infty} (1 - \theta)^{-k-1} \gamma_{\mu, 1}^*(r) \dots \gamma_{\mu, k}^*(r),$$

$$\gamma_{\mu, k+1}^*(r) = \sup_{0 \leq t \leq \mu - kh(\mu)} \int_0^t \left| \frac{\varepsilon_{t-s}(t)}{\rho(\mu) - \rho(t-s)} \right| e^{-sr} ds,$$

причем при любом фиксированном  $\mu$

$$S_\mu(r) = e^{\sigma(r)}, \quad S_\mu^*(r) = e^{\sigma(r)}.$$



Тогда для любого  $\mu > 0$  в  $\mathfrak{A}(\sigma(r))$  существует единственная функция  $\varphi_\mu(x)$ ,

$$\varphi_\mu(x) = \delta(x - \mu) + a_\mu(x), \quad a_\mu(x) = 0, \quad x < \mu,$$

удовлетворяющая уравнению

$$A(\varphi_\mu(x)) = \rho(\mu)\varphi_\mu(x),$$

и единственная функция  $\psi_\mu(x)$ ,

$$\psi_\mu(x) = \delta(x - \mu) + b_\mu(x),$$

$$b_\mu(x) = 0, \quad x > \mu,$$

удовлетворяющая уравнению

$$A^*(\psi_\mu(x)) = \rho(\mu)\psi_\mu(x).$$

Теорема 2. Системы функций  $\{\varphi_\mu(x)\}$  и  $\{\psi_\nu(x)\}$  биортогональны, т. е.

$$\int_0^\infty \varphi_\mu(x) \psi_\nu(x) dx = \delta(\mu - \nu).$$

Теорема 3. Для функций  $a_\mu(x)$  и  $b_\mu(x)$  справедливы оценки

$$\int_0^\infty |a_\mu(\mu + s)| e^{-sr} ds \leq \omega_1(\mu, r) = S_\mu(r) \int_0^\infty \left| \frac{\varepsilon_\mu(\mu + s)}{\rho(\mu + s) - \rho(\mu)} \right| e^{-sr} ds,$$

$$\int_0^\mu |b_\mu(\mu - s)| e^{-sr} ds \leq \omega_2(\mu, r) = S_\mu^*(r) \int_0^\mu \left| \frac{\varepsilon_{\mu-s}(\mu)}{\rho(\mu) - \rho(\mu - s)} \right| e^{-sr} ds.$$

При помощи этих оценок мы легко получаем, используя критерий базиса в  $\mathfrak{A}(\sigma(r))$ , полученный в (1), следующую теорему:

Теорема 4. Если

$$\int_0^\infty \omega_1(\mu, r) e^{-\mu r} d\mu = e^{\sigma(\sigma(r))}, \quad \int_0^\infty \omega_2(\mu, r) e^{-\mu r} d\mu = e^{\sigma(\sigma(r))},$$

то система  $\{\varphi_\mu(x)\}$  образует базис в  $\mathfrak{A}(\sigma(r))$ .

Теоремы 1—4 являются перенесением результатов (2) на случай не-счетного базиса. Доказательства весьма сходны с доказательствами соответствующих результатов (2).

Московский  
физико-технический институт

Поступило  
29 XII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. А. Евграфов, ДАН, 107, № 2 (1956). <sup>2</sup> М. А. Евграфов, ДАН, 105, № 4 (1955).

Л. Д. КУДРЯВЦЕВ

**О РЕШЕНИИ ВАРИАЦИОННЫМ МЕТОДОМ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ  
УРАВНЕНИЙ, ВЫРОЖДАЮЩИХСЯ НА ГРАНИЦЕ ОБЛАСТИ**

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 10 I 1956)

Как известно, уравнение

$$y^\beta \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} = 0, \quad (1)$$

являющееся в известном смысле типичным представителем эллиптических уравнений, вырождающихся на границе области (1), заменой переменных

$\xi = x$ ,  $\eta = \frac{2}{\beta+2} y^{\frac{\beta+2}{2}}$  приводится к виду

$$\eta^\alpha \frac{\partial^2 z}{\partial \xi^2} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta^\alpha \frac{\partial z}{\partial \eta} \right) = 0, \quad (2)$$

где  $\alpha = \frac{\beta+2}{2}$ ,  $\beta > 0$ . Мы будем рассматривать  $n$ -мерный аналог уравнения (2).

Пусть  $\Gamma$  — область в  $n$ -мерном пространстве  $E^n$ ;  $\gamma$  — ее граница;  $\gamma'$  — некоторая часть границы,  $\gamma' \subseteq \gamma$ . Мы будем говорить, что область  $\Gamma$  регулярна относительно  $\gamma'$ , если существует разбиение области  $\Gamma$  на конечное число областей  $\Gamma_j$ ,  $j = 1, 2, \dots, j_0$ ,  $\bar{\Gamma} = \bigcup_{j=1}^{j_0} \bar{\Gamma}_j$ , таких, что для каждой части  $\Gamma_j$  и некоторой  $i$ -й координатной оси пересечение  $\Gamma_j$  с любой прямой, параллельной указанной оси и проходящей через некоторую точку из  $\Gamma_j$ , есть интервал, один конец которого лежит на  $\gamma'$ . Мы будем предполагать, что мера границ областей  $\Gamma_j$  равна нулю. Отметим, что для дальнейшего достаточно, чтобы указанное разбиение существовало лишь в некоторой криволинейной системе координат, так что при соответствующем выборе  $\gamma'$ , например при  $\gamma = \gamma'$ , для областей с достаточно гладкой границей сформулированное условие не является существенным ограничением.

Точку  $P \in \gamma$  будем называть правильной, если существует ее окрестность  $U$  такая, что  $U \cap \gamma$  есть  $(n-1)$ -мерное многообразие, степень гладкости которого  $k \geq 1$  (2).

Если в области  $\Gamma$  задана функция  $u$ , то запись  $u|_\gamma = \varphi$  означает, что функция  $u$  в окрестности каждой правильной точки  $P \in \gamma$  стремится в среднем к функции  $\varphi^*$ .

\* Впрочем, все сказанное ниже остается в силе, если под стремлением к граничным значениям функции  $F$  понимать стремление почти всюду, например в направлениях, параллельных осям координат.



Мы будем рассматривать следующие области:

$$\Gamma = E_+^n = \bigcup_{(x_i)} \{x_n > 0\}, \quad \Gamma = E_a^n = \bigcup_{(x_i)} \{0 < x_n < a\} \text{ с границей } E_0^{n-1} = \\ = \bigcup_{(x_i)} \{x_n = 0\}, \quad E_a^{n-1} = \bigcup_{(x_i)} \{x_n = a\}.$$

$\Gamma = G$ , где  $G$  — конечная область, расположенная в полупространстве  $E_+^n$  с границей  $\gamma = \gamma_0 \cup \gamma' \cup \gamma''$ ,  $\gamma_0 = \gamma \cap E_0^{n-1}$ ,  $\gamma'$  состоит из конечного числа кусков  $(n-1)$ -мерных многообразий степени гладкости  $k \geq 1$ , пересекающихся с  $E_0^{n-1}$  не под нулевым углом, а  $\gamma''$  есть сумма конечного числа попарно не пересекающихся замкнутых  $(n-1)$ -мерных многообразий также степени гладкости  $k \geq 1$ .

$\Gamma = \mathfrak{G}$  ограниченная область, граница  $\gamma$  которой состоит из конечного числа  $(n-1)$ -мерных многообразий степени гладкости  $k \geq 1$ .

Отметим, что указанная гладкость границ областей используется в дальнейшем лишь при доказательстве теорем существования (теоремы 6, 7 и 11), сам же алгоритм построения решения сохраняется и при просто кусочно-гладких границах (точнее, при простых границах по терминологии С. Л. Соболева (3)).

Мы будем предполагать области  $G$  и  $\mathfrak{G}$  регулярными относительно их границ. В дальнейшем  $\Gamma$  всегда обозначает одну из указанных областей  $E_a^n$ ,  $E_+^n$ ,  $G$  или  $\mathfrak{G}$ .

Мы будем рассматривать уравнение

$$L_\sigma[u] = \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \sigma \frac{\partial u}{\partial x_i} \right) = 0, \quad (3)$$

являющееся уравнением Эйлера для функционала

$$K_\sigma[u] = \int \dots \int_\Gamma \sigma \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial u}{\partial x_i} \right)^2 dx_1 \dots dx_n; \quad (4)$$

при этом в случае, когда область  $\Gamma$  есть  $E_+^n$ ,  $E_a^n$  или  $G$ ,  $\sigma = x_n^\alpha$ , а в случае  $\Gamma = \mathfrak{G}$   $\sigma = \sigma(x_1, \dots, x_n)$  есть положительная дважды непрерывно дифференцируемая функция в области  $\mathfrak{G}$  такая, что для достаточно малой окрестности границы существуют постоянные  $c_1 > 0$  и  $c_2 > 0$  такие, что для любой точки  $P(x_1, \dots, x_n)$  этой окрестности имеет место

$$c_1 r_\gamma^\alpha(P) \leq \sigma(P) \leq c_2 r_\gamma^\alpha(P),$$

где  $r_\gamma(P)$  есть расстояние от точки  $P$  до  $\gamma$  по нормали.

Пусть на  $\gamma$  задана некоторая функция  $\varphi$ ; функцию  $u$ , определенную в  $\Gamma$  вместе со своими обобщенными производными первого порядка, будем называть  $K_{\sigma, \varphi}$ -допустимой, если  $K_\sigma[u] < \infty$  и  $u|_\gamma = \varphi$ . Множество всех  $K_{\sigma, \varphi}$ -допустимых функций обозначим  $K_{\sigma, \varphi}(\Gamma)$ , а через  $K_\sigma(\Gamma)$  обозначим совокупность всех таких функций  $u$ , имеющих обобщенные частные производные первого порядка в  $\Gamma$ , что  $K_\sigma[u] < \infty$ . Положим

$$\|u\|_{2(\sigma)}^{(n)} = \left\{ \int \dots \int_\Gamma \sigma |u|^2 dx_1 \dots dx_n \right\}^{1/2}.$$

Рассмотрим сначала случай  $0 \leq \alpha < 1$ .

**Теорема 1.** Если  $u \in K_\sigma(\Gamma)$ , то существует  $u|_\gamma = \varphi \in L^2$  в окрестности каждой правильной точки.

Теорема 2. Определим для  $u \in K_\sigma(\Gamma)$ ,  $\|u\|_2^{(n-1)} < \infty$  норму формулой

$$\|u\|_{K_\sigma} = \|u\|_2^{(n-1)} + \sum_{i=1}^n \|u_{x_i}\|_2^{(n)}.$$

Тогда полученное пространство есть полное линейное нормированное пространство.

Теорема 3. Пусть  $u_m \in K_\sigma(\Gamma)$ ,  $\varphi_m = u_m|_\Gamma$ ,  $u_m$  — фундаментальная относительно нормы [5] последовательность.

Тогда существует  $\lim_{m \rightarrow \infty} \varphi_m = \varphi$  в смысле  $L^2(\Gamma)$ , и если  $u = \lim_{m \rightarrow \infty} u_m$  в  $K_\sigma(\Gamma)$ , то  $\varphi = u|_\Gamma$ .

Теорема 4. Пусть  $\Gamma = E_+^n$ ,  $\varphi \in H_2^\rho(E^{n-1})$ , где  $\rho > \frac{1-\alpha}{2}$ .

Тогда класс  $K_{x_n^\alpha, \varphi}(E_a^n)$  не пуст.

Теорема 5. Пусть  $\Gamma = E_a^n$ ,  $\varphi \in H_2^{\rho_0}(E_0^{n-1})$ ,  $\rho_0 > \frac{1-\alpha}{2}$ ,  $\varphi \in H_2^\rho(E_a^{n-1})$ ,  $\rho > \frac{1}{2}$ .

Тогда класс  $K_{x_n^\alpha, \varphi}(E_a^n)$  не пуст.

Теорема 6. Пусть  $\Gamma = G$ ,  $0 < \alpha < 1$ ,  $\varphi \in \bar{H}_2^\rho(\gamma_0)$ ,  $\rho > \frac{n-1}{2}$ ,  $\varphi \in H_2^{\rho'}(\gamma')$ ,  $\rho' > \frac{n-1}{2}$ ,  $\varphi \in H_2^{\rho''}(\gamma'')$ ,  $\rho'' > \frac{1}{2}$ .

Тогда класс  $K_{x_n^\alpha, \varphi}(G)$  не пуст.

Теорема 7. Пусть  $\Gamma = \mathbb{G}$ ,  $\varphi \in H_2^\rho(\gamma)$ , где  $\rho > \frac{1-\alpha}{2}$ .

Тогда класс  $K_{\sigma, \varphi}(G)$  не пуст.

Теорема 8. Пусть класс  $K_{\sigma, \varphi}(\Gamma)$  не пуст,  $\|\varphi\|_2^{2-1} < \infty$ ,

$$k_\sigma = \inf_{u \in K_{\sigma, \varphi}(\Gamma)} K_\sigma[u], \quad u_m \in K_{\sigma, \varphi}(\Gamma), \quad m = 1, 2, \dots, \quad \lim_{m \rightarrow \infty} K_\sigma[u_m] = k_\sigma.$$

Тогда в пространстве  $K_{\sigma, \varphi}(\Gamma)$  существует  $\lim_{m \rightarrow \infty} u_m = u_0$  и  $K_\sigma[u_0] = k_\sigma$ , причем решение указанной вариационной задачи в классе  $K_{\sigma, \varphi}(\Gamma)$  единственно.

Теорема 9. Функция  $u_0$  (см. теорему 8) есть дважды обобщенно дифференцируемая функция внутри области  $\Gamma$  (аналитическая по своим аргументам при  $\sigma = x_n^\alpha$ ) и  $L_\sigma[u_0] = 0$ .

Теорема 10. Решение уравнения  $L_\sigma[u] = 0$  в классе функций  $K_{\sigma, \varphi}(\Gamma)$  единственно, если  $\Gamma$  есть либо  $E_+^n$ , либо  $E_a^n$ , либо  $\mathbb{G}$ , а если  $\Gamma = E_+^n$ , то решение единственно в классе  $K_{x_n^\alpha, \varphi}$ -допустимых функций, для которых существует последовательность чисел  $a_m \rightarrow \infty$  при  $m \rightarrow \infty$ ,  $a_m > 0$  такая, что

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \|u\|_{E_{a_m}^{n-1}}^{(n-1)} = 0.$$

Изучим теперь случай  $\alpha \geq 1$ . Мы ограничимся рассмотрением случая области  $G$  (впрочем, для  $E_a^n$  имеет место совершенно аналогичный результат). Будем предполагать, что  $G$  регулярна относительно  $\gamma' \cup \gamma''$ . Пусть на  $\gamma' \cup \gamma''$  задана функция  $\varphi$ . Через  $K_{x_n^\alpha, \varphi}(G)$  обозначим класс

функций  $u$  таких, что  $K_{x_n^\alpha}[u] < \infty$ ,  $u|_{\gamma'} = \varphi$ ,  $u|_{\gamma''} = \varphi$ , через  $K_{x_n^\alpha, \varphi, \varepsilon}(G)$  — класс функций  $u$  таких, что  $K_{x_n^{\alpha-\varepsilon}}[u] < \infty$ ,  $u|_{\gamma'} = \varphi$ ,  $u|_{\gamma''} = \varphi^*$ , а через  $K_{x_n^\alpha}(G)$ , как и раньше, класс функций  $u$ , для которых  $K_{x_n^\alpha}[u] < \infty$ . Аналогично сказанному выше для случая  $0 \leq \alpha < 1$ , имеем, что для каждой функции  $u \in K_{x_n^\alpha}[u]$  существуют граничные значения  $u|_{\gamma'}$  и  $u|_{\gamma''}$ .

**Теорема 11.** Пусть  $\varphi \in \bar{H}_1^{\rho'}(\gamma')$ ,  $\rho' > \frac{n-1}{2}$ ,  $\varphi \in H_2^{\rho''}(\gamma'')$ ,  $\rho'' > \frac{1}{2}$ .

Тогда класс  $K_{x_n^\alpha, \varphi}(G)$  не пуст.

**Теорема 12.** Пусть класс  $K_{x_n^\alpha, \varphi}(G)$  не пуст,

$$k = \inf_{u \in K_{x_n^\alpha, \varphi}(G)} K_{x_n^\alpha}[u], \quad u_m \in K_{x_n^\alpha, \varphi}(G), \quad m = 1, 2, \dots, \quad \lim K_{x_n^\alpha}[u_m] = k.$$

Тогда в  $K_{x_n^\alpha}(G)$  существует  $\lim u_m = u_0$ , причем  $K_{x_n^\alpha}[u_0] = k$ ,  $u_0|_{\gamma'} = \varphi$ ,  $u_0|_{\gamma''} = \varphi$  и решение указанной вариационной задачи единственно в классе  $K_{x_n^\alpha, \varphi}$ -допустимых функций. Далее, функция  $u_0$  есть аналитическая по своим аргументам функция внутри области  $G$ ,  $L_{x_n^\alpha}[u_0] = 0$  и решение уравнения  $L_{x_n^\alpha}[u] = 0$  единственно в классе  $K_{x_n^\alpha, \varphi, \varepsilon}[G]$  при любом  $\varepsilon > 0$ , кроме того имеет место

$$\left\| x_n^{\frac{\alpha}{2} - \frac{1}{2} + \varepsilon} u_0 \right\|_{\infty}^{(1)} < \infty.$$

Заметим, что решение уравнения (1) в случае полуплоскости при нескольких других предположениях и другим методом изучено в работе И. Н. Векуа <sup>(4)</sup>, в случае же конечной плоской области  $G$  его решение вариационным методом рассматривалось при более сильных ограничениях Жерменом и Бадером <sup>(5)</sup>, однако только с точки зрения построения алгоритма решения, без исследования теорем существования; отметим также работы <sup>(6-10)</sup>, близко примыкающие к рассматриваемому вопросу.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
10 I 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ф. Трикоми, О линейных уравнениях смешанного типа, М.—Л., 1947.  
<sup>2</sup> Л. Д. Кудрявцев, ДАН, 107, № 4 (1956). <sup>3</sup> С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, ЛГУ, 1950. <sup>4</sup> И. Н. Векуа, ДАН, 56, № 3, 229 (1947). <sup>5</sup> P. Germain, R. Bader, Office national d'études et de recherches aeronautiques, Chatillon-sous-Bagneux, No. 60 (1952). <sup>6</sup> М. В. Келдыш, ДАН, 77, № 2, 181 (1951). <sup>7</sup> М. И. Вишик, ДАН, 93, № 1, 9 (1953). <sup>8</sup> С. Г. Михлин, ДАН, 94, № 2, 183 (1954). <sup>9</sup> М. Б. Капилевич, Матем. сборн., 30(72): 1, 11 (1952). <sup>10</sup> А. Нубер, Ann. Math., 60, No. 2, 351 (1954).

\* Т. е., в отличие от случая  $0 \leq \alpha < 1$ , функция  $\varphi$  не задается на  $\gamma_0$ .



Б. Я. ЛЕВИН

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОРНЕЙ ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫХ СУММ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 27 XII 1955)

В статье рассматривается распределение корней у целых функций конечной степени, являющихся предельными (в некотором смысле) для последовательности экспоненциальных полиномов

$$P_n(z) = \sum_1^{m_n} a_n(\lambda_k) e^{\lambda_k z}, \quad (1)$$

у которых показатели  $\lambda_k$  принадлежат границе конечной выпуклой области. Частные случаи этой задачи рассматривались в статьях <sup>(1, 2)</sup>.

Мы будем пользоваться следующими обозначениями:  $n(r, \vartheta, \theta)$  — число корней функции  $f(z)$  в секторе  $\vartheta < \arg z \leq \theta$ ,  $|z| \leq r$ ; предел  $\Delta(\vartheta, \theta) = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{n(r, \vartheta, \theta)}{r}$ , если он существует, называется плотностью множества корней внутри угла  $\vartheta < \arg z < \theta$ ; различают  $\Delta(\vartheta + 0, \theta)$ ,  $\Delta(\vartheta - 0, \theta)$  и т. д.;  $S_I(\vartheta, \theta)$  — длина дуги границы выпуклой области  $I$  между точками опоры опорных прямых этой выпуклой области, перпендикулярных к лучам  $\arg z = \vartheta$ ,  $\arg z = \theta$ .

Теорема 1. Пусть

$$f(z) = \sum_1^{\infty} a_k e^{\lambda_k z}, \quad (2)$$

где  $\sum_1^{\infty} |a_k| < \infty$ , точки  $\lambda_k$  лежат на границе некоторой выпуклой области и  $I$  — наименьшая выпуклая область, содержащая все точки  $\bar{\lambda}_k$ .

Тогда, если ни один из лучей  $\arg z = \vartheta$  и  $\arg z = \theta$  не ортогонален прямолинейным отрезкам границы  $I$ , то существует плотность  $\Delta(\vartheta, \theta)$  множества корней внутри угла  $\vartheta < \arg z < \theta$  и  $\Delta(\vartheta \pm 0, \theta \pm 0) = \frac{1}{2\pi} S(\vartheta \pm 0, \theta \pm 0)$ .

Более общая теорема получается, если вместо рядов (2) рассматривать функции, приближаемые экспоненциальными полиномами (1) в некотором специальном смысле. Пусть  $J$  — некоторая конечная выпуклая область и  $K(\theta)$  — ее опорная функция.

Определим норму целой функции  $f(z)$  следующим образом:

$$\|f(z)\|_J = \sup |f(re^{i\theta})| e^{-K(\theta)r} \quad (r \geq 0, 0 \leq \theta < 2\pi).$$

Ограниченную норму имеют лишь целые функции конечной степени с индикаторной диаграммой, не выходящей из области  $J$ . Функции конечной степени с ограниченной нормой образуют пространство Банаха  $E_J$ . Мы предположим, что точки  $\bar{\lambda}_n$  из (1) лежат на границе области  $J$  и будем рассматривать целые функции конечной степени, являющиеся пре-

делом по норме последовательности  $P_n(z)$ , т. е.  $\|f(z) - P_n(z)\|_J \rightarrow 0$ . Такие функции мы будем называть функциями класса  $PE_J$ . Можно показать, что для всякой сходящейся в указанном смысле последовательности экспоненциальных полиномов существует предел  $a(\lambda) = \lim_{n \rightarrow \infty} a_n(\lambda)$  при

всех  $\bar{\lambda}$ , принадлежащих границе нормирующей области  $J$ . Величина  $a(\lambda)$  зависит лишь от предельной функции  $f(z)$  класса  $PE_J$  и не зависит от выбора приближающей последовательности экспоненциальных полиномов\*. Спектром функции  $f(z)$  класса  $PE_J$  называется множество тех значений  $\lambda$ , для которых  $a(\lambda) \neq 0$  ( $\bar{\lambda} \in J$ ). Все точки спектра являются особыми точками функции, ассоциированной  $f(z)$  по Борелю. Поэтому сопряженная диаграмма функции  $f(z)$  класса  $PE_J$  содержит наименьшую выпуклую область, содержащую весь спектр функции.

Простые примеры показывают, что эта выпуклая область может не совпадать с сопряженной диаграммой функции.

**Теорема 2.** Если наименьшая выпуклая область, содержащая весь спектр функции  $f(z)$  класса  $PE_J$ , совпадает с ее сопряженной диаграммой  $J_f$ , то множество корней этой функции имеет плотность  $\Delta(\vartheta, \theta)$  внутри любого угла  $\vartheta < \arg z < \theta$ , стороны которого не ортогональны прямолинейным отрезкам границы  $J_f$ , и

$$\Delta_f(\vartheta, \theta) = \frac{1}{2\pi} S_f(\vartheta, \theta). \quad (3)$$

Легко показать, что множество особенностей функции

$$\varphi(z) = \sum_1^{\infty} \frac{a_k}{z - \lambda_k},$$

ассоциированной сумме ряда (2), совпадает с замыканием множества точек  $\lambda_k$ , образующих спектр функции  $f(z)$ . Поэтому теорема 1 является частным случаем теоремы 2.

Другой пример совпадения множества особенностей функции, сопряженной функции  $f(z)$  класса  $PE_J$ , с замыканием спектра  $f(z)$  дается в следующей теореме.

**Теорема 3.** Если нормирующая область  $J$  — многоугольник, то все множество особенностей функции, ассоциированной функции  $f(z)$  класса  $PE_J$ , совпадает со спектром  $f(z)$ . Кроме того,  $f(z)$  представляется в форме

$$f(z) = \sum_{j=1}^p e^{\lambda_j z} \Psi_j(z e^{i\varphi_j}),$$

где  $\lambda_j$  — точка на стороне  $d_j$  многоугольника  $\bar{J}$ ;  $\varphi_j$  определяет направление нормали к этой стороне, а  $\Psi_j(z)$  — почти периодические функции с ограниченным спектром.

(Весь спектр функции  $\Psi(z)$  лежит на отрезке, в который переходит сторона  $d_j$  многоугольника  $\bar{J}$  при переносе ее на вектор  $-\lambda_j$  и повороте на угол  $-\varphi_j$ .)

\* Эквивалентное определение величины  $a(\lambda)$  дается формулой

$$a(\lambda) = \lim_{T \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{T} \int_0^T F(re^{-i\theta}) \exp(-\lambda r e^{-i\theta}) dr \right\}.$$

Здесь  $\bar{\lambda}$  — произвольная точка границы  $J$ ;  $-\theta$  определяет направление, перпендикулярное к опорной прямой области  $J$  в точке  $\bar{\lambda}$ . Предел существует для всех  $\bar{\lambda}$ , принадлежащих границе  $J$ .



В силу теоремы 2 отсюда получается, что в этом случае корни функции  $f(z)$  класса  $PE_J$ , за исключением, быть может, множества нулевой плотности, лежат внутри сколь угодно малых углов, содержащих нормали к сторонам индикаторной диаграммы функции  $f(z)$ . Внутри каждого из этих углов множество корней  $f(z)$  имеет плотность, равную длине соответствующей стороны, деленной на  $2\pi$ .

Заметим еще, что если все вершины сопряженной многоугольной диаграммы функции  $f(z)$  входят в ее спектр, то справедливо более сильное утверждение. Именно, в этом случае все корни  $f(z)$  расположены внутри некоторых полуполос  $|\operatorname{Im} ze^{-i\varphi_j}| < N$ ,  $\operatorname{Re} ze^{-i\varphi_j} \geq 0$ ,  $j=1, 2, \dots, p$ . Кроме того, если обозначим через  $n_j(t)$  число корней  $f(z)$  в прямоугольнике  $|\operatorname{Im} ze^{-i\varphi_j}| < N$ ;  $0 \leq \operatorname{Re} ze^{-i\varphi_j} \leq t$ , а через  $d_j$  — длину соответствующей стороны индикаторной диаграммы, то будем иметь

$$n_j(t) = \frac{d_j}{2\pi} t + O(t) \quad (j = 1, 2, \dots, p).$$

В заключение рассмотрим следующий пример. Пусть функция  $f(z)$  представляется рядом

$$f(z) = \sum_1^{\infty} \frac{\varphi(n)}{n!} z^n, \quad (4)$$

в котором  $\varphi(x)$  — почти периодическая функция и

$$\varphi(x) \sim \sum a_k e^{i\lambda_k x}$$

ее ряд Фурье. Пусть полиномы

$$Q_n(x) = \sum_1^{m_n} a_{kn} e^{i\lambda_k x}$$

аппроксимируют  $\varphi(x)$ . Тогда экспоненциальные полиномы

$$P_n(z) = \sum_1^{m_n} a_{kn} e^{\alpha_k z} \quad (\alpha_k = e^{i\lambda_k})$$

приближают  $f(z)$  по норме  $E_J$ , причем  $J$  — единичная окружность.

**Теорема 4.** *Замыкание спектра функции  $f(z)$ , представленной рядом (4), совпадает с множеством особенностей ассоциированной функции.*

По теореме 2 отсюда следует, что множество корней функции  $f(z)$  имеет плотность внутри почти всех углов  $\vartheta < \arg z < \vartheta$  и эта плотность удовлетворяет равенству (3).

Харьковский  
горный институт

Поступило  
3 XII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Regensburger, Math. Ann., 111, 505 (1935). <sup>2</sup> Н. Matison, Duke Math. J., 4, 9 (1938).

А. Ф. ЛЕОНТЬЕВ

# О СХОДИМОСТИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ПОЛИНОМОВ ДИРИХЛЕ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 2 I 1956)

В работе (1), а позднее в работе (2) было показано, что если  $\lambda_n \uparrow \infty$ ,  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\lambda_n} = \sigma < \infty$  и последовательность полиномов Дирихле

$$P_n(z) = \sum_{j=1}^{p_n} a_{nj} e^{-\lambda_j z} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (1)$$

равномерно сходится в области  $D$ , содержащей вертикальный замкнутый отрезок длины  $2\pi\sigma$ , то  $\{P_n(z)\}$  равномерно сходится внутри некоторой полуплоскости  $\operatorname{Re}(z) > a$ . Здесь мы рассмотрим вопрос о сходимости  $\{P_n(z)\}$ , когда условие  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\lambda_n} = \sigma$  заменено условием  $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\lambda_n} = \sigma$ .

**Теорема 1.** Пусть  $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\lambda_n} = \sigma$  и последовательность (1) равномерно сходится в круге  $|z - z_0| < R$ ,  $R > \pi\sigma$ . Тогда она равномерно сходится внутри некоторой области  $G$ , обладающей свойством: область  $G$  содержит угол  $|\arg [z - (z_0 + \pi\sigma\sqrt{2})]| < \pi/4$ , а также область  $G(\alpha, x_0)$ :  $x > x_0$ ,  $|y| < e^{\alpha x}$  при любом  $\alpha$ ,  $0 < \alpha < 1/\sigma$ , и любом достаточно большом  $x_0$ .

**Теорема 2.** При данном  $\sigma > 0$  можно так подобрать  $\lambda_n$ , а затем последовательность (1), что будут выполняться условия теоремы 1 и в то же время область  $G$  не будет содержать область  $G(\beta, x_0)$  ни при каких  $x_0$  и  $\beta > 1/\sigma$ .

Доказательства теорем основаны на следующих леммах.

**Лемма 1.** Если  $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\lambda_n} = \sigma$ , то, каково бы ни было  $\sigma_1 > \sigma$ , при малых  $\varphi \neq 0$

$$|L(re^{\varphi i})| > \exp \left[ - \left( \sigma_1 \ln \frac{1}{|\varphi|} \right) r \right], \quad L(z) = \prod_1^{\infty} \left( 1 - \frac{z^2}{\lambda_n^2} \right).$$

**Лемма 2.** При данном  $\sigma > 0$  можно так подобрать  $\lambda_n$ ,  $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\lambda_n} = \sigma$ , что при любом  $\sigma_2 < \sigma$  для некоторых  $r_n \uparrow \infty$  ( $r_n$  зависят от  $\varphi$ ) при малых  $\varphi$  будем иметь

$$|L(r_n e^{\varphi i})| < \exp \left[ - \left( \sigma_2 \ln \frac{1}{|\varphi|} \right) r_n \right].$$

Чтобы доказать лемму 1, положим

$$L(z) = \prod_1^N \left( 1 - \frac{z^2}{\lambda_n^2} \right) \prod_{N+1}^{\infty} \left( 1 - \frac{z^2}{\lambda_n^2} \right) = L_1(z) L_2(z), \quad |z| = r, \quad N = [\tau r], \quad \tau > \sigma.$$



Так как  $\ln(1-x) > -Ax$  при  $0 < x < q < 1$  и  $\frac{1}{\lambda_n} < \frac{\sigma + \varepsilon}{n}$  при больших  $n$ , то

$$|L_2(z)| \geq \prod_{N+1}^{\infty} \left(1 - \frac{r^2(\sigma + \varepsilon)^2}{n^2}\right) > \exp \left\{ -Ar^2(\sigma + \varepsilon)^2 \prod_{N+1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \right\} = e^{-O(1)r}.$$

Так как, далее,  $\left|1 - \frac{z^2}{\lambda_n^2}\right| \geq \sin 2|\varphi|$  ( $\varphi = \arg z$ ), то при малых  $\varphi$

$$|L_1(z)| > (\sin 2|\varphi|)^{\tau} = \exp \left[ -\left(\tau \ln \frac{1}{\sin 2|\varphi|}\right)r \right] > \exp \left[ -\left(\tau_1 \ln \frac{1}{|\varphi|}\right)r \right], \tau_1 > \tau.$$

Из этих двух неравенств и следует лемма 1.

Чтобы доказать лемму 2, положим  $\mu_n = 2^{2^n}$ ,  $\lambda_{\mu_n}^2 = \frac{1}{\sigma} \mu_n$ ,

$$\lambda_{\mu_n - k}^2 (0 < k < \mu_n - \mu_{n-1}) = \lambda_{\mu_n}^2 - \frac{k}{\mu_n - \mu_{n-1}} > \lambda_{\mu_n}^2 - 1.$$

Очевидно,  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\lambda_n} = \sigma$ . Положим  $r_n^2 = \lambda_{\mu_n}^2 \cos 2\varphi$ . При  $z = r_n e^{i\varphi}$  имеем

$$|L(z)| \leq \prod_{\mu_{n-1} < m < \mu_n} \left| 1 - \frac{z^2}{\lambda_m^2} \right| \prod_1^{\infty} \left( 1 + \frac{|z|^2}{\lambda_n^2} \right).$$

Второй множитель при больших  $|z|$  не превосходит  $\exp[(\pi\sigma + \varepsilon)|z|]$  (см., например, (1), стр. 25), а первый, в силу неравенства  $\left|1 - \frac{z^2}{\lambda_m^2}\right| < \frac{\lambda_{\mu_n}^2 \sin 2|\varphi|}{\lambda_{\mu_n}^2 - 1} < 2 \sin 2|\varphi|$ , не превосходит  $(2 \sin 2|\varphi|)^{\mu_n - \mu_{n-1}}$  или (так как  $\frac{\mu_n - \mu_{n-1}}{\mu_n} \rightarrow 1$  и  $\frac{\mu_n}{r_n}$  при малых  $\varphi$  близко к  $\sigma$ ) не превосходит  $\exp \left[ -\left(\sigma_2 \ln \frac{1}{|\varphi|}\right)r_n \right]$ . Отсюда и вытекает лемма 2.

Перейдем к доказательству теоремы 1. Не нарушая общности рассуждений, примем в теореме  $z_0 = 0$ . Положим

$$L_{j+1, \infty}(z) = \prod_{j+1}^{\infty} \left( 1 - \frac{z^2}{\lambda_n^2} \right), \quad L_{1, j-1}(z) = \prod_1^{j-1} \left( 1 - \frac{z^2}{\lambda_n^2} \right) = \sum_{k=0}^{j-1} c_k^{(j)} z^{2k},$$

$$M_{1, j-1}[y(0)] = \sum_{k=0}^{j-1} c_k^{(j)} y^{(2k)}(0), \quad \omega_n(z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{M_{1, j-1}[P_n(0)] L_{j+1, \infty}(z)}{\lambda_j^2}.$$

Относительно функций  $\omega_n(z)$  (учитывая, что  $\{P_n(z)\}$  сходится равномерно в круге  $|z| < R$ ,  $R > \pi\sigma$ ) можно утверждать (см. (1), стр. 62—64), что они целые, причем

$$|\omega_n(z)| < \exp[(\pi\sigma + \varepsilon)|z|], \quad |z| > r_0(\varepsilon). \quad (2)$$

( $r_0$  одно и то же для  $n = 1, 2, \dots$ ),  $\{\omega_n(z)\}$  равномерно сходится в любой конечной области,

$$\omega_n(\lambda_j) = \begin{cases} a_{n_j} L'(\lambda_j), & \text{если } j \leq p_n \\ 0, & \text{если } j > p_n. \end{cases} \quad (3)$$

В силу (3) имеем

$$P_n(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma_\varphi} \frac{\omega_n(t) e^{-zt} dt}{L(t)}, \quad (4)$$

где  $\Gamma_\varphi$  — описываемая в положительном направлении граница угла  $|\arg t| < \varphi \leq \pi/4$ . Отсюда, учитывая (2) и равномерную сходимость  $\{\omega_n(t)\}$  в любой ограниченной области, выводим, что: 1) если  $\varphi = \pi/4$  (при этом на  $\Gamma_\varphi$   $|L(t)| \geq 1$ ), то  $\{P_n(z)\}$  равномерно сходится внутри угла  $|\arg(z - \pi\sigma\sqrt{2})| < \pi/4$ ; 2) если  $\varphi$  мало, то (в силу оценки  $L(t)$  из леммы 1)  $\{P_n(z)\}$  равномерно сходится внутри угла  $E_\varphi$ :  $|\arg(z - a)| < \frac{\pi}{2} - \varphi$ ,  $a = \frac{1}{\cos \varphi} (\sigma_1 \ln \frac{1}{\varphi} + \pi\sigma)$ , стороны которого  $l'_\varphi$  и  $l''_\varphi$  имеют уравнения:

$$x \cos \varphi \mp y \sin \varphi - \left( \sigma_1 \ln \frac{1}{\varphi} + \pi\sigma \right) = 0. \quad (5)$$

Найдем огибающую семейства прямых  $l'_\varphi$ . Продифференцировав для этого (5) по  $\varphi$ , получим уравнение  $-x \sin \varphi - y \cos \varphi + \sigma_1/\varphi = 0$ , решая которое совместно с (5), найдем

$$\begin{aligned} x &= \sigma_1 \frac{\sin \varphi}{\varphi} + \left( \sigma_1 \ln \frac{1}{\varphi} + \pi\sigma \right) \cos \varphi = (\sigma_1 + \varepsilon_\varphi) \ln \frac{1}{\varphi}, \\ y &= - \left( \sigma_1 \ln \frac{1}{\varphi} + \pi\sigma \right) \sin \varphi + \frac{\sigma_1}{\varphi} \cos \varphi = \frac{\sigma_1 + \delta_\varphi}{\varphi}, \end{aligned}$$

где  $\varepsilon_\varphi, \delta_\varphi \rightarrow 0$  при  $\varphi \rightarrow 0$ . Исключив отсюда  $\varphi$  (при  $\varphi \rightarrow 0$  одновременно  $x, y \rightarrow \infty$ ), получим

$$y = (\sigma_1 + \delta_x) e^{\frac{x}{\sigma_1 + \varepsilon_x}}; \quad \varepsilon_x, \delta_x \rightarrow 0 \text{ при } x \rightarrow +\infty. \quad (6)$$

Семейство прямых  $l''_\varphi$  будет иметь огибающую, симметричную с (6) относительно действительной оси. Мы видим, что если  $\alpha < 1/\sigma$ , то кривая (6) при подходящем выборе  $\sigma_1 > \sigma$  будет лежать при больших  $x$  над кривой  $y = e^{\alpha x}$ . Значит, область  $G$  равномерной сходимости  $\{P_n(z)\}$  содержит область  $G(\alpha, x_0)$ . Тем самым теорема 1 доказана.

Чтобы доказать теорему 2, рассмотрим  $\lambda_n$  из леммы 2 и положим

$$P_n(z) = \sum_{j=1}^{p_n} a_{n_j} e^{-\lambda_j z} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma_\varphi} \frac{L_{n+1, \infty}(t)}{L(t)} e^{-zt} dt \quad (n = 1, 2, \dots).$$

Так как  $|L_{n+1, \infty}(t)| \leq \prod_1^\infty \left( 1 + \frac{|t|^2}{\lambda_n^2} \right) < e^{(\pi\sigma + \varepsilon)|t|}$ ,  $\lim_{n \rightarrow \infty} L_{n+1, \infty}(t) = 1$ , то

внутри указанного выше угла  $E_\varphi$  равномерно

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P_n(z) = P(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma_\varphi} \frac{e^{-zt}}{L(t)} dt. \quad (7)$$



Пусть  $h(\varphi)$  — индикатриса функции  $\frac{1}{L(t)}: h(\varphi) = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{r} \ln \left| \frac{1}{L(re^{i\varphi})} \right|$ .

В силу известных теорем, опираясь на представление (7), можно утверждать, что  $P(z)$  является регулярной в угле  $E_\varphi'$ , ограниченном прямыми  $x \cos \varphi \mp y \sin \varphi - h(\pm \varphi) = 0$ , причем на каждой из этих прямых у  $P(z)$  имеются особые точки. Согласно лемме 2 имеем  $h(\pm \varphi) \geq \sigma_2 \ln \frac{1}{\varphi}$ ,  $\sigma_2 < \sigma$ . Значит, в угле  $E_\varphi''$ , ограниченном прямыми

$$x \cos \varphi \mp y \sin \varphi - \sigma_2 \ln \frac{1}{\varphi} = 0, \quad (8)$$

$P(z)$  имеет особые точки (так как прямые (8) удалены от начала при малых  $\varphi$  сколь угодно далеко, то у  $P(z)$  имеются сколь угодно далекие особые точки, особых точек у  $P(z)$  бесконечно много). Семейства прямых (8) имеют огибающие (они находятся так же как и в случае прямых (5))

$$y = \pm (\sigma_2 + \delta_x) e^{\frac{x}{\sigma_2 + \delta_x}}; \quad \varepsilon_x, \delta_x \rightarrow 0 \text{ при } x \rightarrow +\infty. \quad (9)$$

В области  $G_1$ , ограниченной кривыми (9) и прямой  $x = x_0$  ( $x_0$  любое),  $P(z)$  имеет бесконечно много особых точек  $a + ib$  со сколь угодно большими  $a$  и  $|b|$ . Область  $G_1$  при подходящем выборе  $\sigma_2 < \sigma$  содержится в области  $G(\beta, x_0): x > x_0, |y| < e^{\beta x}, \beta > 1/\sigma$ . Следовательно, область  $G$  равномерной сходимости  $\{P_n(z)\}$  не может содержать  $G(\beta, x_0)$  ни при каком  $x_0$  (поскольку в  $G(\beta, x_0)$  у  $P(z)$  есть особые точки). Этим теорема доказана.

Возникает вопрос: при каких дополнительных условиях область  $G$  содержит полуплоскость  $\operatorname{Re}(z) > a$ . Из предыдущего нетрудно вывести следующее заключение.

**Теорема 3.** Для того чтобы из сходимости (1) в круге  $|z - z_0| < R, R > \pi\sigma$ , вытекала всегда сходимость в некоторой полуплоскости  $\operatorname{Re}(z) > a$ , необходимо и достаточно, чтобы индикатриса  $h(\varphi)$  функции  $\frac{1}{L(t)}$  была при малых  $\varphi \neq 0$  ограниченной:

$$h(\varphi) < M \text{ (если } \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\lambda_n} = \sigma, \text{ то } h(\varphi) = -\pi\sigma |\sin \varphi| \leq 0).$$

Интересно выяснить, для каких  $\lambda_n$  функция  $h(\varphi)$  ограничена.

Московский энергетический институт  
им. В. М. Молотова

Поступило  
26 XII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Ф. Леонтьев, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 39 (1951).  
<sup>2</sup> J. K a h a n e, Sur quelques problèmes d'unicité et de prolongement, relatifs aux fonctions approchables par des sommes d'exponentielles, 1954.

Член-корреспондент АН СССР А. И. МАЛЬЦЕВ

## О ПРЕДСТАВЛЕНИЯХ МОДЕЛЕЙ

Значительная часть алгебраических локальных теорем может быть выведена из следующей основной локальной теоремы: для совместности бесконечной системы формул узкого исчисления предикатов, допускающего отношение тождества и произвольное множество символов для индивидуальных объектов и предикатов, необходимо и достаточно, чтобы была совместна каждая конечная подсистема данной системы.

В этой форме локальная теорема была получена мною <sup>(1)</sup> в 1941 г. при помощи результатов работы <sup>(2)</sup>. Там же эта теорема была применена к решению некоторых в то время открытых вопросов теории групп. Результаты эти позже вошли в обзор <sup>(3)</sup> и монографию <sup>(4)</sup>, где указано и происхождение их. Тем же методом пользовались автор <sup>(5)</sup> и А. А. Виноградов <sup>(6)</sup> в теории упорядоченных групп. Однако заметка <sup>(1)</sup> осталась малоизвестной, и несколько лет назад возможность применения локальных теорем математической логики к алгебре была переоткрыта рядом авторов <sup>(7)</sup>, а приложения к теории упорядоченных групп и основная локальная теорема (но не локальные теоремы о группах разрешимого типа из <sup>(8)</sup>) были переоткрыты совсем недавно Б. Нейманом <sup>(7)</sup> и А. Робинсоном <sup>(9)</sup>.

Для доказательства конкретных локальных теорем приходится обычно проводить вспомогательные построения. Целью настоящей заметки является указать несколько видов локальных теорем, конкретные применения которых не требуют этих вспомогательных построений. В качестве примера указана одна новая теорема об упорядоченных группах.

Пусть на некотором множестве  $A$  определены предикаты  $O_1, O_2, \dots$ , и пусть каждому из них  $O_i(x_1, \dots, x_{v_i})$  поставлена в соответствие определенная формула  $\mathfrak{U}_i(x_1, \dots, x_{v_i})$  узкого исчисления, свободными переменными которой являются  $x_1, \dots, x_{v_i}$ , а предикатные символы обозначены через  $R_1, R_2, \dots$ . Пусть на некотором множестве  $B$  определены предикаты  $R_1, R_2, \dots$  и пусть задано отображение  $x \rightarrow x^\sigma$  множества  $A$  на  $B$ . Мы скажем, что  $\sigma$  есть представление модели  $A$  в модели  $B$  типа  $O_i \rightarrow \mathfrak{U}_i$ , если  $(x_1) \dots (x_{v_i}) [O_i(x_1, \dots, x_{v_i}) \Leftrightarrow \mathfrak{U}_i(x_1^\sigma, \dots, x_{v_i}^\sigma)]$  ( $x_j \in A$ ). Тип представления считаем заданным, а модель  $B$  и отображение  $\sigma$  искомыми.

**Теорема 1.** Если каждая конечная подмодель фиксированной модели  $A$  допускает представление при помощи подмодели некоторой модели данного арифметического в широком смысле класса (терминологию см. <sup>(10)</sup>), то и модель  $A$  допускает представление в этом классе.

В качестве примера на применение теоремы 1 можно указать теорему об изоморфной представимости группы матрицами данного порядка, все подгруппы с конечным числом образующих которой представимы матрицами этого порядка. Доказательство теоремы 1 непосредственно вытекает из основной локальной теоремы.

Рассмотренные представления можно назвать прямыми, так как в

них элементы представляются элементами. Можно построить представление, в которых элементы представляются предикатами.

Пусть снова  $\langle A; O_1, O_2, \dots \rangle$  — некоторая модель. Каждому элементу  $a \in A$  ставим в соответствие предикатный символ  $R_a(x_1, \dots, x_{\mu_a})$  и каждому предикату  $O_i(x_1, \dots, x_{\nu_i})$  ставим в соответствие формулу  $\mathcal{U}(R_{x_1}, \dots, R_{x_{\nu_i}})$  узкого исчисления, не содержащую свободных переменных, предикатными символами которой являются  $R_{x_1}, \dots, R_{x_{\nu_i}}$  и может быть некоторые другие. Мы скажем, что соответствие  $a \rightarrow R_a$  есть предикатное представление модели  $A$  в модели  $\langle B; R_{a_1}, R_{a_2}, \dots \rangle$  типа  $O_i \rightarrow \mathcal{U}_i$ , если в  $B$  формула  $\mathcal{U}_i(R_{a_1}, \dots, R_{a_{\nu_i}})$  истинна тогда и только тогда, когда в модели  $A$  истинно отношение  $O_i(a_1, \dots, a_{\nu_i})$ . Легко видеть, что из основной локальной теоремы следует теорема 2.

**Теорема 2.** Если каждая конечная подмодель данной модели  $A$  допускает предикатное представление  $O_i \rightarrow \mathcal{U}_i$  в некоторой модели фиксированного арифметического в широком смысле класса, то и сама модель  $A$  допускает представление  $O_i \rightarrow \mathcal{U}_i$  в некоторой модели того же класса.

Примером на эту теорему может служить теорема Стона о представимости бесконечных алгебр Буля. Предикаты  $R_a$  в данном случае следует взять одноместными, а отношениям  $a = b + c$  и  $a = b'$  в алгебре Буля  $A$  поставить в соответствие формулы  $(x)[R_a(x) \rightleftharpoons R_b(x) \vee R_c(x)]$  и  $(x)[R_a(x) \rightleftharpoons \bar{R}_b(x)]$ . Представления нужно искать в классе, определяемом формулами

$$(\exists x)[(R_a(x) \& \bar{R}_b(x)) \vee (\bar{R}_a(x) \& R_b(x))] \quad (a \neq b).$$

В качестве второго примера рассмотрим так называемые алгебры отношений (relational algebras). Тарский <sup>(11)</sup> показал, что класс представимых алгебр отношений может быть определен некоторой системой тождеств, а потому обладает и локальным свойством. Это локальное свойство непосредственно вытекает и из теоремы 2. Предикаты  $R_a$  теперь берем бинарные и соотношениям  $a = b'$ ,  $a = b \cup$ ,  $a = b + c$ ,  $a = b \cdot c$  в алгебре отношений  $A$  ставим в соответствие формулы

$$\begin{aligned} (x)(y)[R_a(x, y) \rightleftharpoons \bar{R}_b(x, y)], \\ (x)(y)[R_a(x, y) \rightleftharpoons R_b(y, x)], \\ (x)(y)[R_a(x, y) \rightleftharpoons R_b(x, y) \vee R_c(x, y)], \\ (x)(y)[R_a(x, y) \rightleftharpoons (\exists z)[R_b(x, z) \& R_c(z, y)]]]. \end{aligned}$$

Аналогичным образом теорема 2 может быть применена к выводу локального свойства для представимых проективных алгебр Эверетта и Улама <sup>(12)</sup> и вообще для всех предикатных алгебр.

Значительный интерес в алгебре представляют локальные теоремы, касающиеся расположения подгрупп, идеалов и других систем элементов. Для вывода таких теорем ни прямые, ни предикатные представления непосредственно не пригодны. Поэтому целесообразно ввести еще один тип представлений.

Пусть на модели  $\langle A; O_1, O_2, \dots \rangle$  нужно выделить некоторые классы элементов  $p_1, p_2, \dots$ , обладающие известными свойствами. Эти свойства разобьем на два класса. К первому классу  $S_1$  отнесем те свойства, которые выражают отношения классов  $p_1, p_2, \dots$  между собой и которые мы будем предполагать записываемыми в узком исчислении с основными индивидуальными объектами  $p_1, p_2, \dots$ . Например, к этому классу принадлежат свойства быть упорядоченной системой, решеткой и т. п. Ко



второму классу  $S_2$  отнесем свойства, связывающие  $p_i^*$  с элементами  $A$ . Их мы предположим записываемыми в виде формул, кванторы которых частью относятся к  $p_1, p_2, \dots$ , а частью к элементам  $A$ , причем выражение  $a \in p$  рассматриваем как предикат  $\epsilon(a, p)$ . Будем считать, что построить модель для  $S_1 \& S_2$  над  $A$  значит найти дополнительное множество  $P = \{p_1, p_2, \dots\}$  и определить  $\epsilon(a, p)$  и предикаты из  $S_1 \& S_2$  так, чтобы все предложения из  $S_1$  и  $S_2$  стали истинными. Ясно, что для такой общей задачи локальная теорема места не имеет. Однако имеет место более специальная теорема 3.

**Теорема 3.** Пусть все выражения из  $S_2$  указанной смешанной системы  $S_1 \& S_2$  не имеют кванторов существования, относящихся к элементам фиксированной модели  $A$ . Тогда, если каждая конечная система элементов из  $A$  содержится в подмодели  $A_1 \subseteq A$ , обладающей надмоделью для  $S_1 \& S_2$ , то надмоделью обладает и модель  $A$ .

Для доказательства вводим бесконечную систему одноместных предикатов  $R_a(p)$  ( $a \in A$ ) и в предложениях системы  $S_2$  заменяем всюду выражения  $\epsilon(a, p)$  через  $R_a(p)$ . После этого по способу из <sup>(2)</sup> приводим предложения  $S_2$  к нормальному виду, в котором кванторы всеобщности предшествуют кванторам существования. Так как среди кванторов существования не было относящихся к элементам модели  $A$ , то их не будет и в предложениях нормальной формы. Наконец, в последних предложениях выбрасываем кванторы всеобщности, относящиеся к элементам  $A$ , а вместо появившихся свободных переменных подставляем во всевозможных комбинациях элементы из  $A$ . В результате система  $S_1 \& S_2$  заменится эквивалентной системой обычных предложений узкого исчисления, для которой локальная теорема верна.

В качестве примера приведем локальные теоремы из <sup>(1)</sup>, согласно которым группа  $G$  имеет нормальную разрешимую (соответственно центральную) систему подгрупп, если такую систему имеет каждая подгруппа группы  $G$ , обладающая конечной системой образующих. Другим примером может служить теорема 4.

**Теорема 4.** Всякая частично упорядоченная локально нильпотентная группа без кручения обладает центральной системой, состоящей из выпуклых нормальных делителей.

Для групп с конечным числом образующих эта теорема содержится в <sup>(5)</sup>, а распространение на общий случай дает теорема 3.

Отметим, что система  $S_1 \& S_2$  есть по существу система из расширенного исчисления предикатов, так как в ней могут встречаться предикаты предикатов и кванторы, относящиеся к предикатам. Указанный прием сводит ее к бесконечной системе предложений узкого исчисления над промежуточным множеством «обычных» предикатов. Локальная теорема для предложений 2-й ступени другого вида была указана Хенкиным <sup>(7)</sup>.

Ивановский государственный  
педагогический институт

Поступило  
3 I 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Мальцев, Уч. зап. Ивановск. пед. инст., 1, 3 (1941). <sup>2</sup> А. И. Мальцев, Матем. сборн., 1, № 3, 321 (1936). <sup>3</sup> А. Г. Курош, С. Н. Черников, Усп. матем. наук, 2(3), 18 (1947). <sup>4</sup> А. Г. Курош, Теория групп, 1953. <sup>5</sup> А. И. Мальцев, Тр. Матем. инст. АН СССР, 38, 173 (1951). <sup>6</sup> А. А. Виноградов, Уч. зап. Ивановск. гос. пед. инст., 4, 3 (1953). <sup>7</sup> L. Herkin, Trans. Am. Math. Soc., 74, 410 (1953). <sup>8</sup> B. Neumann, Proc. London Math. Soc., (3) 4, 138 (1954). <sup>9</sup> A. Robinson, J. London Math. Soc., 30, № 2, 249 (1955). <sup>10</sup> A. Tarski, Proc. Acad. van Wetensch., (A), 57, № 5, 572 (1954). <sup>11</sup> A. Tarski, Proc. Acad. van Wetensch., (A), 58, № 1, 62 (1955). <sup>12</sup> C. J. Everett, S. Ulam, Am. J. Math., 68, 77 (1946).



А. Г. АМЕЛИН и М. И. БЕЛЯКОВ

## К ВОПРОСУ ОБ ОСАЖДЕНИИ КАПЕЛЬ ИЗ ПОТОКА

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 14 V 1955)

Осаждение взвешенных капель из потока на обтекаемых предметах (например на цилиндре) характеризуется коэффициентом захвата  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \frac{M}{Nvs\tau}, \quad (1)$$

где  $M$  — количество осевших капель данного диаметра;  $N$  — количество капель данного диаметра в единице объема потока;  $v$  — скорость потока вдали от предмета;  $s$  — миделевое сечение предмета, т. е. площадь проекции предмета по оси потока;  $\tau$  — время.

Предшествующими исследователями, исходя из общего уравнения движения летящей частицы, было показано, что при осаждении частиц за счет сил инерции определяющим критерием этого процесса является критерий Стокса  $St$

$$[St] = \frac{\rho v d^2}{\mu D}, \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность капли;  $d$  — диаметр капли;  $\mu$  — вязкость потока;  $D$  — диаметр цилиндра.

Надежной математической зависимости коэффициента захвата  $\varepsilon$  от критерия Стокса  $St$  не установлено. Имеющиеся данные (<sup>1-5</sup>) значительно различаются между собой, особенно по характеру зависимости  $\varepsilon$  от  $St$  при низких значениях  $\varepsilon$ . При этом почти все авторы, исходя из теоретических представлений, приходят к выводу о наличии критического значения для критерия Стокса  $St_{кр}$  при котором  $\varepsilon = 0$ ; для цилиндра, например,  $St_{кр} = 1,13$  (<sup>3-6</sup>).

Механизм осаждения взвешенных частиц из потока на передней (фронтальной) и задней (кормовой) сторонах предмета не одинаков. На передней стороне предмета этот механизм можно представить в таком виде. Поток, имеющий скорость движения  $v$  (см. рис. 1), при встрече с препятствием меняет направление и обтекает предмет. При этом за счет силы инерции частица проходит некоторую толщину вязкого потока  $l$ ; поэтому траектория движения взвешенной частицы расходится с траекторией потока, и если траектория частицы пересекает обтекаемый предмет, то частица осаждается на нем.

Общее дифференциальное уравнение движения взвешенной частицы у обтекаемого предмета сложно, так как характер движения потока у поверхности обтекаемого предмета недостаточно изучен. Поэтому решение этого уравнения, исходя из целей поставленной задачи, связано с большими труд-

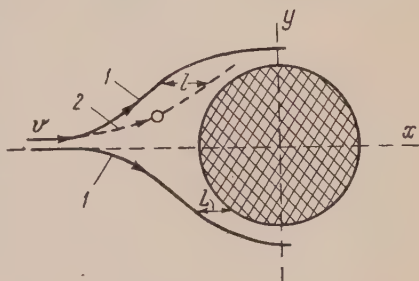


Рис. 1. Схема движения потока и капли у обтекаемого цилиндра. 1 — траектория потока; 2 — траектория капли



ностями. Рациональный выход из положения состоит в проведении эксперимента и обработке опытных данных на основе теории подобия.

По аналогии с процессами теплопередачи и диффузии значение коэффициента захвата  $\epsilon$  для передней стороны предмета можно выразить уравнением

$$\epsilon = mSt^n, \quad (3)$$

где  $m$  и  $n$  — коэффициенты, зависящие от критерия Рейнольдса  $Re$ .

При достигнутом большом значении критерия Рейнольдса у задней стороны образуются вихри, которыми увлекаются взвешенные частицы, а затем частицы под действием центробежной силы осаждаются на задней стороне предмета. И в этом случае критерий Стокса будет определяющим <sup>(7)</sup>, и, следовательно, коэффициент захвата также можно выразить уравнением (3).

На рис. 2 приведены данные предшествующих авторов в координатах  $\lg St - \lg \epsilon$ . Из рисунка видно, что в области низких значений критерия Стокса зависимость  $\lg \epsilon$  от  $\lg St$  приближается к прямолинейной, а это указывает на то, что в этой области коэффициенты  $m$  и  $n$  в уравнении (3) изменяются незначительно. При этом с уменьшением  $St$  соответственно уменьшается  $\epsilon$ , и только при  $St=0$   $\epsilon=0$ . Таким образом, на практике критическое значение критерия Стокса не наблюдается.

Для проверки уравнения (3) были проведены опыты в лабораторной установке, состоящей из аэродинамической трубы  $40 \times 40$  см и длиной 350 см, в начале которой форсункой распыляется трансформаторное масло. Скорость воздуха в аэродинамической трубе измерялась анемометром и изменялась от 1 до 16 м/сек. Дисперсность аэрозоля, получаемого при помощи форсунки, определялась отбором пробы аэрозоля в аэродинамической трубе при помощи ловушки <sup>(8)</sup>. Капли разбивались на группы со средним диаметром 2,5; 7,5; 15; 30 и 60  $\mu$ .

Предметами служили цилиндры, диски, пластинки. Количество вещества, осадившегося на поверхности этих предметов, определялось путем непосредственного подсчета числа осадившихся капель на единицу поверхности предмета и прямым измерением размера этих капель. При этом такие определения производились на всей поверхности передней и задней сторон обтекаемого предмета.

Непосредственный подсчет капель на поверхности связан с большими трудностями, но при этом обеспечивается получение надежных данных при низкой концентрации аэрозоля и низком значении коэффициента захвата  $\epsilon$ . Эти условия наиболее часто встречаются на практике, а опубликованные данные сильно расходятся при низких значениях  $\epsilon$ .

Следует также отметить, что указанная методика позволяет установить количество осадившегося вещества отдельно на передней и задней сторонах предмета, а также установить распределение частиц по всей поверхности предмета.

На рис. 3 приведена зависимость коэффициента захвата от критерия Стокса  $St$ , установленная на основании результатов опытов по осаждению капель на цилиндрах диаметром 1 и 2,5 см. Из рис. 3 видно, что для передней

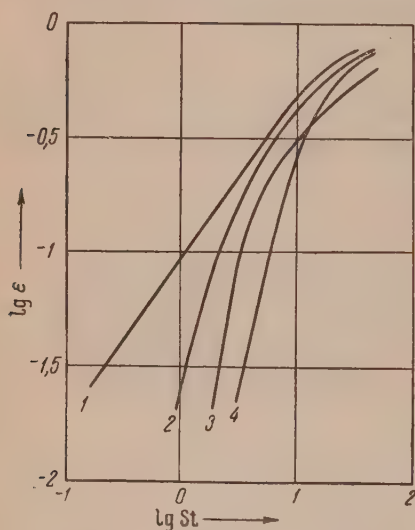


Рис. 2. Осаждение капель на цилиндре по литературным данным: 1 — по (1); 2 — по (3); 3 — по (5); 4 — по (4)

(фронтальной) стороны цилиндра указанная зависимость выражается в координатах  $\lg St - \lg \varepsilon$  некоторой кривой, что указывает на зависимость коэффициентов  $m$  и  $n$  в уравнении (3) от критерия Стокса. Однако в пределах изменения  $St$  от 0,6 до 10 (что охватывает условия, существующие при падении дождевых капель<sup>(3)</sup> и обработке растений ядохимикатами<sup>(9)</sup>) указанная зависимость приближается к прямолинейной (рис. 3, пунктирная прямая). В этом случае коэффициенты в уравнении (3) имеют значения

$$m = 7 \cdot 10^{-3}, \quad n = 3,5.$$

Для задней (кормовой) стороны цилиндра зависимость  $\lg \varepsilon$  от  $\lg St$  в пределах точности проведенных опытов выражается прямолинейной зависимостью, при этом  $m = 2,66 \cdot 10^{-4}$ ,  $n = 0,54$ .

В точке пересечения кривой и прямой, т. е. при  $St = 2,9$  (рис. 3), на передней и задней сторонах цилиндра осаждается одинаковое количество капель. При увеличении и уменьшении  $St$  соотношение между количеством капель, осаждающихся на передней и задней сторонах цилиндра, существенно изменяется. Например, при увеличении  $St$  от 2,9 до 7,8 на передней стороне цилиндра осаждается вещества в 10 раз больше, чем на задней стороне, и во столько же раз уменьшается количество вещества при уменьшении  $St$  с 2,9 до 1,29.

Научный институт по удобрениям  
и инсектофунгисидам им. Я. В. Самойлова

Поступило  
13 V 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Sell, Forschung Heft UD-1, 1, 347 (1931). <sup>2</sup> T. Albrecht, Physik. Zs., 32, 48 (1931). <sup>3</sup> S. T. Langmuir, J. Meteorology, 5, 175 (1948). <sup>4</sup> H. D. Landhal, R. O. Herrmann, J. Colloid Sci., 4, 103 (1949). <sup>5</sup> W. E. Ranz, I. B. Wong, Ind. Eng. Chem., 44, 1371 (1952). <sup>6</sup> Л. М. Левин, ДАН, 91, № 6 (1953). <sup>7</sup> П. М. Волков, Сборн. Теория подобия и моделирования, Изд. АН СССР, 1951. <sup>8</sup> А. Г. Амелин, М. И. Беляков, Зав. лаб., № 12 (1955). <sup>9</sup> Применение аэрозолей в сельском хозяйстве, Сборник переводов иностранной периодической литературы под ред. А. Г. Амелина, ИЛ, 1955.

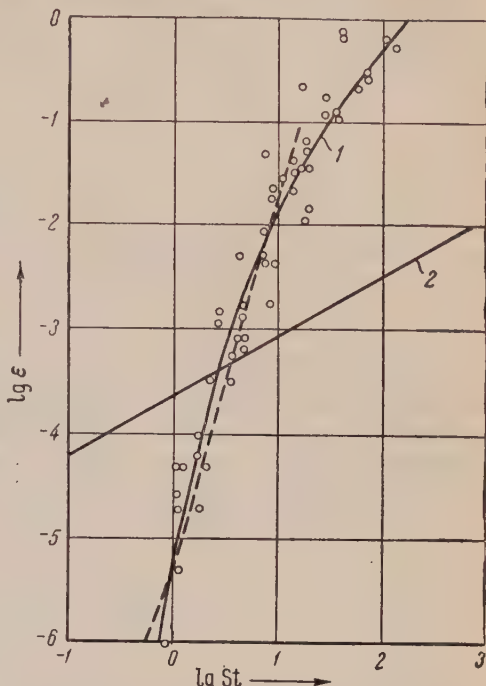


Рис. 3. Осаждение капель на цилиндре. 1 — передняя сторона; 2 — задняя сторона

Г. Н. Пыхтеев

ГИДРОМЕХАНИКА

# ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ОТРЫВНОГО ОБТЕКАНИЯ ПО СХЕМЕ КИРХГОФА ДЛЯ ОДНОГО СЕМЕЙСТВА КРИВЫХ

(Представлено академиком А. И. Некрасовым 4 I 1956)

Замкнутые решения задачи об отрывном обтекании заданного препятствия безграничным потоком идеальной несжимаемой жидкости по схеме Кирхгофа получены только для пластинки (<sup>1-3</sup>) и клина (<sup>3-5</sup>). В настоящей работе дается точное решение задачи в замкнутой форме для одного семейства кривых, зависящего от двух параметров.

1. Кривой  $L(m, \mu)$  назовем кривую, заданную уравнением

$$x = -\lambda \frac{\cos^m \mu}{m} \operatorname{ctg} \mu \int_{\pi/2}^{\vartheta} \frac{1 + \sqrt{1 - \operatorname{ctg}^2 \mu \operatorname{tg}^2 \frac{\pi - 2\vartheta}{2m}}}{\left[1 + \sin \mu \sqrt{1 - \operatorname{ctg}^2 \mu \operatorname{tg}^2 \frac{\pi - 2\vartheta}{2m}}\right]^m} \frac{\cos \vartheta d\vartheta}{\cos^{m+2} \frac{\pi - 2\vartheta}{2m}}, \quad (1)$$

$$y = -\lambda \frac{\cos^m \mu}{m} \operatorname{ctg} \mu \int_{\pi/2}^{\vartheta} \frac{1 + \sqrt{1 - \operatorname{ctg}^2 \mu \operatorname{tg}^2 \frac{\pi - 2\vartheta}{2m}}}{\left[1 + \sin \mu \sqrt{1 - \operatorname{ctg}^2 \mu \operatorname{tg}^2 \frac{\pi - 2\vartheta}{2m}}\right]^m} \frac{\sin \vartheta d\vartheta}{\cos^{m+2} \frac{\pi - 2\vartheta}{2m}},$$

где  $\vartheta$  — угол наклона касательной к оси  $x$ , изменяющийся в интервале  $0 \leq \pi/2 - \vartheta \leq m\mu$ , причем  $0 \leq \mu < \pi/2m$ .

При переходе от  $\vartheta$  к переменной  $\theta$  по формуле

$$\vartheta = \frac{\pi}{2} - m \operatorname{arc} \operatorname{tg} (\operatorname{tg} \mu \cos \theta) \quad (2)$$

уравнения (1) упрощаются и принимают вид

$$x = -\lambda \int_{\pi/2}^{\theta} \frac{\sin \theta (1 + \sin \theta) (1 - \sin^2 \mu \sin^2 \theta)^{m/2}}{(1 + \sin \mu \sin \theta)^m} \sin \left( m \operatorname{arc} \sin \frac{\sin \mu \sin \theta}{\sqrt{1 - \sin^2 \mu \sin^2 \theta}} \right) d\theta, \quad (3)$$

$$y = -\lambda \int_{\pi/2}^{\theta} \frac{\sin \theta (1 + \sin \theta) (1 - \sin^2 \mu \sin^2 \theta)^{m/2}}{(1 + \sin \mu \sin \theta)^m} \cos \left( m \operatorname{arc} \cos \frac{\cos \mu}{\sqrt{1 - \sin^2 \mu \sin^2 \theta}} \right) d\theta.$$

Для всех целых и многих дробных значений  $m$  правые части равенств (3) представляют собой элементарные или табулированные функции.

Нетрудно найти кривизну кривой  $L(m, \mu)$

$$\mathcal{K}(\vartheta) = -\frac{m \operatorname{tg} \mu}{\lambda \cos^m \mu} \frac{\left[1 + \sin \mu \sqrt{1 - \operatorname{ctg}^2 \mu \operatorname{tg}^2 \frac{\pi - 2\vartheta}{2m}}\right]^m}{1 + \sqrt{1 - \operatorname{ctg}^2 \mu \operatorname{tg}^2 \frac{\pi - 2\vartheta}{2m}}} \cos^{2+m} \frac{\pi - 2\vartheta}{2m}. \quad (4)$$

Кривая  $L(m, \mu)$  всегда симметрична относительно оси  $x$  и проходит через начало координат, касаясь в нем оси  $y$  (рис. 1а). При  $0 < \mu < \pi/2m$



она представляет собой монотонно возрастающую кривую, касательная которой в конечной точке  $C_1$  образует с осью  $x$  угол, равный  $\pi/2 - m\mu$ . При  $\mu = 0$  кривая  $L(m, \mu)$  обращается в прямую, совпадающую с осью  $y$  (рис. 1б). Назовем кривую  $L(m, \mu)$  при каком-либо фиксированном  $m$  заданной, если заданы ее конечные точки  $C_1(x_c, y_c)$  и  $C_2(x_c, -y_c)$  или если задана ее длина дуги и ордината  $y_c$  точки  $C_1$ .

В первом случае:

$$\lambda = \frac{y_c}{D_2}, \quad x_c = T(\mu) y_c, \quad s_0 = T_2^{-1}(\mu) y_c, \quad (5)$$

где

$$D = \left| \int_0^t \frac{t(1+t)(1 - \sin^2 \mu t^2)^{m/2}}{(1 + t \sin \mu)^m \sqrt{1 - t^2}} dt \right|, \quad T(\mu) = \frac{D_1}{D_2}, \quad T_2(\mu) = \frac{D_2}{D},$$

$$D_1 = \left| \int_0^{1/2\pi} \frac{\sin \theta (1 + \sin \theta) (1 - \sin^2 \mu \sin^2 \theta)^{m/2}}{(1 + \sin \mu \sin \theta)^m} \sin \left( m \arcsin \frac{\sin \mu \sin \theta}{\sqrt{1 - \sin^2 \mu \sin^2 \theta}} \right) d\theta \right|, \quad (6)$$

$$D_2 = \left| \int_0^{1/2\pi} \frac{\sin \theta (1 + \sin \theta) (1 - \sin^2 \mu \sin^2 \theta)^{m/2}}{(1 + \sin \mu \sin \theta)^m} \cos \left( m \arccos \frac{\cos \mu}{\sqrt{1 - \sin^2 \mu \sin^2 \theta}} \right) d\theta \right|.$$

Во втором случае

$$\lambda = \frac{s_0}{D}, \quad y_c = s_0 T_2(\mu), \quad x_c = s_0 T_1(\mu), \quad (7)$$

где  $T_1(\mu) = D_1 : D$ . Вторые равенства в формулах (5), (7) являются уравнениями для определения  $\mu$ .

2. Рассмотрим задачу об отрывном обтекании заданной кривой  $L(m, \mu)$  безграничным потоком идеальной несжимаемой жидкости по схеме Кирхгофа (рис. 1). Примем обтекаемую дугу  $L(m, \mu)$  и струи за линию тока  $\psi = 0$  и положим в критической точке  $O$   $\varphi = 0$ , а в точках отрыва  $C_1$  и  $C_2$   $\varphi = \varphi_0$ . Область комплексного потенциала  $w = \varphi + i\psi$  в этом случае представляет собой плоскость с разрезом вдоль действительной полуоси  $\varphi$  (рис. 1в).

Для решения задачи, как известно, достаточно найти аналитическую функцию  $\chi(w) = dz/dw$ , удовлетворяющую условиям  $\chi(0) = \infty$ ;  $\chi(\infty) = 1/V_\infty$ ;  $\arg \chi = 0$  при  $\psi = 0$ ,  $-\infty \leq \varphi \leq \varphi_0$ ;  $|\chi| = 1/V_\infty$  при  $\psi = 0$ ,  $\varphi_0 \leq \varphi \leq \infty$ ;

$\frac{1}{|\chi|} \frac{d}{dw} (\arg \chi) = \mathcal{H}(\arg \chi)$  при  $\psi = 0$ ,  $0 \leq \varphi \leq \varphi_0$ . Такой функцией будет

$$\chi = \frac{dz}{dw} = \frac{i}{V_\infty} \frac{V_{\varphi_0} - i V \overline{w} - \varphi_0}{V \overline{w}} \left[ \frac{V_{\varphi_0} - i \operatorname{tg}^{1/2} \mu (V \overline{w} - V \overline{w} - \varphi_0)}{V_{\varphi_0} + i \operatorname{tg}^{1/2} \mu (V \overline{w} - V \overline{w} - \varphi_0)} \right]^m. \quad (8)$$

После интегрирования находим

$$z = \frac{i}{V_\infty} \int_0^w \frac{V_{\varphi_0} - i V \overline{w} - \varphi_0}{V \overline{w}} \left[ \frac{V_{\varphi_0} - i \operatorname{tg}^{1/2} \mu (V \overline{w} - V \overline{w} - \varphi_0)}{V_{\varphi_0} + i \operatorname{tg}^{1/2} \mu (V \overline{w} - V \overline{w} - \varphi_0)} \right]^m d\overline{w}. \quad (9)$$

Перейдя в этом равенстве к пределу при  $\psi \rightarrow 0$ ,  $\varphi = \varphi_0 \operatorname{ch}^2 \theta_0 \geq \varphi_0$ , получим уравнение струй

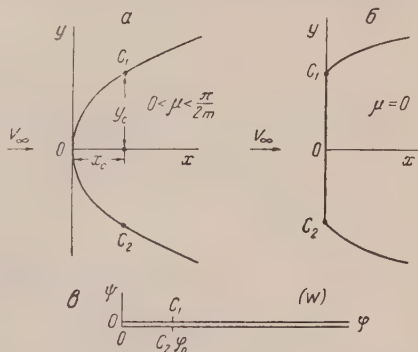


Рис. 1

$$x_{\text{сг}} = \lambda \left\{ D_1 + \int_0^{\theta_0} \operatorname{sh} \theta_0 \operatorname{ch} \theta_0 \cos \left[ m \arccos \frac{\operatorname{sh}^2 \theta_0 + \cos \mu \operatorname{sh} \theta_0 \operatorname{ch} \theta_0 + \sin \mu}{\operatorname{ch} \theta_0 (\cos \mu \operatorname{sh} \theta_0 + \operatorname{ch} \theta_0)} - \right. \right. \\ \left. \left. - (m-1) \arccos \operatorname{th} \theta_0 \right] d\theta_0 \right\}, \quad (10)$$

$$y_{\text{сг}} = \lambda \left\{ D_2 + \int_0^{\theta_0} \operatorname{sh} \theta_0 \operatorname{ch} \theta_0 \sin \left[ m \arccos \frac{\operatorname{sh}^2 \theta_0 + \cos \mu \operatorname{sh} \theta_0 \operatorname{ch} \theta_0 + \sin \mu}{\operatorname{ch} \theta_0 (\cos \mu \operatorname{sh} \theta_0 + \operatorname{ch} \theta_0)} - \right. \right. \\ \left. \left. - (m-1) \arccos \operatorname{th} \theta_0 \right] d\theta_0 \right\}.$$

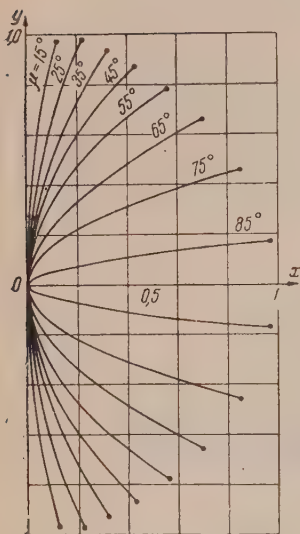


Рис. 2

Разлагая равенство (8) в ряд по степеням  $1/\sqrt{w}$  и применяя формулы В. В. Голубева (5), находим сопротивление дуги  $L(m, \mu)$ :

$$P = \lambda \pi \left( 1 - m \operatorname{tg} \frac{\mu}{2} \right)^2 \frac{\rho V_{\infty}^2}{2}. \quad (11)$$

3. Уравнение кривой  $L(1, \mu)$  имеет вид

$$x = \lambda \left[ \frac{\cos^2 \theta}{2} - (\operatorname{cosec} \mu - 1)(1 - \sin \theta) + \right. \\ \left. + \frac{\operatorname{cosec} \mu - 1}{\sin \mu} \ln \frac{1 + \sin \mu}{1 + \sin \mu \sin \theta} \right], \quad (12)$$

$$y = \lambda \operatorname{ctg} \mu \left[ \cos \theta - (\operatorname{cosec} \mu - 1) \left( \frac{\pi}{2} - \theta \right) + \right. \\ \left. + \frac{\operatorname{cosec} \mu - 1}{\cos \mu} \arcsin \frac{\cos \mu \cos \theta}{1 + \sin \mu \sin \theta} \right].$$

Величины  $D, D_1, D_2$  находим согласно формулам (6):

$$D = \frac{1 - \sin \mu}{\sin^2 \mu} \left[ K(\mu) - E(\mu) + \frac{1}{2} \frac{\sin \mu}{1 - \sin \mu} - \frac{1 - \sin \mu}{2} \operatorname{Ar th} \sin \mu \right]^*, \quad (13)$$

$$D_1 = \frac{1}{2} + \frac{1 - \sin \mu}{\sin^2 \mu} [\ln(1 + \sin \mu) - \sin \mu]; \\ D_2 = \operatorname{ctg} \mu \left[ 1 + \frac{1 - \sin \mu}{\sin \mu} \left( \frac{\pi/2 - \mu}{\cos \mu} - \frac{\pi}{2} \right) \right]. \quad (14)$$

На рис. 2 для различных значений  $\mu$  построены кривые  $L(1, \mu)$ , имеющие одинаковую длину дуги  $2s_0 = 1$ .

Рассмотрим теперь задачу об отрывном обтекании заданной кривой  $L(1, \mu)$  безграничным потоком идеальной несжимаемой жидкости по схеме Кирхгофа. Решение поставленной задачи найдем, если положим в формулах § 2  $m = 1$ .

После преобразований получим

$$\frac{dw}{dz} = -iV_{\infty} \frac{\sqrt{w}}{\sqrt{\varphi_0 - i\sqrt{w - \varphi_0}}} \left[ \frac{\sqrt{\varphi_0} + i \operatorname{tg}^{1/2} \mu (\sqrt{w} - \sqrt{w - \varphi_0})}{\sqrt{\varphi_0} - i \operatorname{tg}^{1/2} \mu (\sqrt{w} - \sqrt{w - \varphi_0})} \right], \quad (15)$$

\*  $K(\mu), E(\mu)$  — полные эллиптические интегралы первого и второго рода.

$$z = \lambda \left[ \frac{w}{2\varphi_0} + i \frac{V\overline{w_0}}{V\overline{\varphi_0}} \operatorname{ctg} \mu \frac{1 - \sin \mu}{\sin \mu} \left( 1 + i \frac{V\overline{w - \varphi_0}}{V\overline{\varphi_0}} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\sin \mu} \ln \frac{(V\overline{\varphi_0} \sin \mu - i V\overline{w} \cos \mu + V\overline{\varphi_0 - w})(V\overline{w} + V\overline{w - \varphi_0})^{\cos \mu}}{i^{\cos \mu} (1 + \sin \mu) V\overline{\varphi_0}^{\cos \mu + 1}} \right) \right]. \quad (16)$$

Уравнения струй

$$x_{\text{ст}} = \lambda \left\{ D_1 + (1 - \sin \mu) \operatorname{cosec}^2 \mu [\theta_0 \cos \mu - \ln (\operatorname{ch} \theta_0 + \cos \mu \operatorname{sh} \theta_0)] + \frac{\operatorname{sh}^2 \theta_0}{2} \right\}, \\ y_{\text{ст}} = \lambda \left\{ D_2 + \operatorname{cosec} \mu \left[ (\operatorname{ch} \theta_0 - 1) \operatorname{cosec} \mu - (1 - \sin \mu) \operatorname{sh} \theta_0 + \right. \right. \\ \left. \left. + (\operatorname{cosec} \mu - 1) \left( \operatorname{arc} \sin \frac{\operatorname{sh} \theta_0 + \cos \mu \operatorname{ch} \theta_0}{\operatorname{ch} \theta_0 + \cos \mu \operatorname{sh} \theta_0} - \frac{\pi}{2} + \mu \right) \right] \right\}. \quad (17)$$

Сопротивление

$$P = \lambda \pi (1 - \sin \mu) (1 + \cos \mu)^{-1} \rho V_{\infty}^2. \quad (17a)$$

На рис. 3 построен график зависимостей коэффициентов сопротивления  $C_{y_c} = P : \rho V_{\infty}^2 y_c$  и  $C_{s_0} = P : \rho V_{\infty}^2 s_0$  от параметра  $\mu$ , пользуясь которыми легко определить коэффициент сопротивления для любой заданной кривой  $L(1, \mu)$ .

4. Параметры  $m$  и  $\mu$  мы положили удовлетворяющими условию  $0 \leq \mu < \pi/2m$ , при котором кривая  $L(m, \mu)$  есть монотонно возрастающая. Если  $\mu > \pi/2m$ , то кривая  $L(m, \mu)$  имеет максимум в точке  $\theta = \operatorname{arc} \cos (\operatorname{ctg} \mu \operatorname{tg}(\pi/2m))$ ; при  $\mu = \pi/2m$  кривая  $L(m, \mu)$  имеет касательную, параллельную оси  $x$ , в конечной точке  $C_1$ . В случае  $\mu \geq \pi/2m$  струи при  $\mu < 2 \operatorname{arc} \operatorname{tg}(1/m)$  имеют точку перегиба, при  $\mu = 2 \operatorname{arc} \operatorname{tg}(1/m)$  асимптотически приближаются к оси  $x$ , а при  $\mu > 2 \operatorname{arc} \operatorname{tg}(1/m)$  пересекаются и уходят на второй лист римановой поверхности.

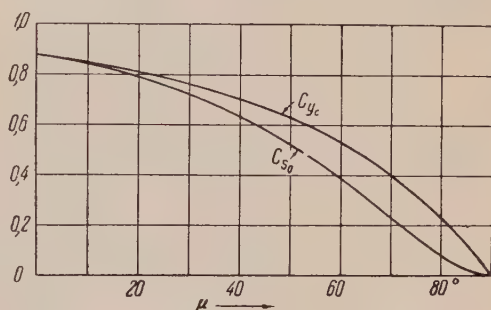


Рис. 3

Институт механики  
Академии наук СССР

Поступило  
27 XII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> G. Kirchhoff, Crelle's J. f. Math., 70 (1869). <sup>2</sup> L. Rayleigh, Phil. Mag., 2 (1876). <sup>3</sup> Н. Е. Жуковский, Матем. сборн., 15 (1890). <sup>4</sup> Д. К. Бобылев, ЖРФХО, 13 (1881). <sup>5</sup> И. В. Мещерский, ЖРФХО, 18 (1886). <sup>6</sup> В. В. Голубев, Лекции по теории крыла, М. — Л., 1949.





# ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

А. Г. БАБУКОВ

## ОБ ОДНОЙ ГРАНИЧНОЙ ЗАДАЧЕ ТЕОРИИ ГЛУБИННОГО НАСОСА

(Представлено академиком С. А. Христиановичем 22 XII 1955)

Задача теории глубинного насоса \* о колебаниях штанги ( $u_1^*(x, t)$ ) и трубы ( $u_2^*(x, t)$ ) приближенно в линейной постановке сводится к следующей. Найти непрерывное решение \*\* уравнений

$$\frac{\partial^2 u_j^*}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial u_j^*}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 u_j^*}{\partial x^2} \quad (1)$$

( $\gamma = \text{const} > 0$ ,  $0 \leq x \leq l$ ,  $j = 1, 2$ ) при граничных условиях:

$$u_1^*(0, t) \equiv f(t); \quad u_2^*(0, t) \equiv 0; \quad (2)$$

$$\mu_1 \frac{\partial u_1^*(l, t)}{\partial x} + \mu_2 \frac{\partial u_2^*(l, t)}{\partial x} = P(t) \quad (t_0 < t < t_1, t_2 < t < t_3);$$

$$\begin{aligned} u_1^*(l, t) - u_2^*(l, t) &= A \quad (t_0 \leq t \leq t_1); \\ u_1^*(l, t) - u_2^*(l, t) &= B \quad (t_2 \leq t \leq t_3); \end{aligned} \quad (3)$$

$$\mu_1 \frac{\partial u_1^*(l, t)}{\partial x} = P(t); \quad \frac{\partial u_2^*(l, t)}{\partial x} = 0 \quad (t_1 < t < t_2); \quad (4)$$

$$\frac{\partial u_1^*(l, t)}{\partial x} = 0; \quad \mu_2 \frac{\partial u_2^*(l, t)}{\partial x} = P(t) \quad (t_3 < t < t_0 + T). \quad (5)$$

Здесь  $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_0 + T$ ;  $\mu_1, \mu_2 = \text{const} > 0$ ;  $f(t)$  и  $P(t)$  — заданные периодические функции времени периода  $T$ , представимые рядами Фурье (функция  $P(t)$  может быть и постоянной).

Решение должно удовлетворять условию:  $u_j^*(x, t + T) = u_j^*(x, t)$ ; константы  $A$  и  $B$  заранее неизвестны и определяются в процессе решения задачи из условной непрерывности искомых функций  $u_j^*(x, t)$  на границе  $x = l$  при  $t = t_0$  и  $t = t_2$ , соответственно. Граничные условия при  $x = l$  записаны для интервала  $(t_0, t_0 + T)$ , за пределы которого с возрастанием времени периодически продолжаются с периодом  $T$ .

Решение поставленной задачи содержится в (1).

В настоящей статье приводится другой, более простой прием формального решения, основанный на приведении задачи к интегральному уравнению Фредгольма первого рода для функции  $\varepsilon_j(l, t) = \partial u_j^*(l, t) / \partial x$  при помощи интеграла, представляющего функцию  $u_j^*(l, t)$  через  $\varepsilon_j(l, t)$ , полученного в (2) \*\*\*.

\* Применяемого в нефтяной промышленности типа.

\*\* Решение рассматривается в обобщенном смысле.

\*\*\* В статье (2) в формуле (8) для  $\nu_n$  следует читать  $\nu_n = 2\eta / n\omega$ ; в (10) следует читать  $r_n = |\sin \delta_n l|$ , в (19) вместо  $\chi_2(\psi) E_2(\psi)$  следует читать  $\chi_2(\psi) F_2(\psi)$ .

Пусть функция  $\lambda(t+T) \equiv \lambda(t)$  на  $(t_0, t_0+T)$  принимает значения:

$$\lambda(t) = \begin{cases} 1 & (t_0, t_3); \\ 0 & (t_3, t_0+T). \end{cases}$$

Положим

$$u_j^*(x, t) = \bar{u}_j(x, t) + \overline{u_j(x, t)} \quad (6)$$

и определим функции  $\bar{u}_j$  как решения уравнения (1) при условиях:

$$\bar{u}_1(0, t) = f(t); \quad \bar{u}_2(0, t) = 0;$$

$$\mu_1 \frac{\partial \bar{u}_1(l, t)}{\partial x} = \lambda(t) P(t); \quad \mu_2 \frac{\partial \bar{u}_2(l, t)}{\partial x} = [1 - \lambda(t)] P(t). \quad (7)$$

Очевидно, что задача (7) является элементарной. В дальнейшем удобнее вместо переменной  $t$  ввести новую переменную  $\psi = \omega t$  ( $\omega$  — угловая скорость), а граничные значения при  $x=l$  функций  $u_j(x, \psi)$  и  $\varepsilon_j(x, \psi)$  обозначить просто как  $u_j(\psi)$  и  $\varepsilon_j(\psi)$ .

Введем также обозначение

$$F(\psi) = -[\bar{u}_1(\psi) - \bar{u}_2(\psi)], \quad (8)$$

где функция в правой части известна из решения задачи (7). Тогда для функций  $u_j$  из (6) получаем задачу (1) с условиями:

$$u_1(0, \psi) \equiv 0; \quad u_2(0, \psi) \equiv 0; \quad (9)$$

$$\left. \begin{aligned} u_1(\psi) &= u_2(\psi) + F(\psi) + A, \\ \varepsilon_2(\psi) &= -\frac{\mu_1}{\mu_2} \varepsilon_1(\psi), \end{aligned} \right\} \quad (\psi_0, \psi_1) \quad (\psi_s = \omega t_s) \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} u_1(\psi) &= u_2(\psi) + F(\psi) + B, \\ \varepsilon_2(\psi) &= -\frac{\mu_1}{\mu_2} \varepsilon_1(\psi), \end{aligned} \right\} \quad (\psi_2, \psi_3) \quad (11)$$

$$\varepsilon_1(\psi) = \varepsilon_2(\psi) = 0 \quad (\psi_1, \psi_2), (\psi_3, \psi_0 + 2\pi). \quad (12)$$

Как видно из этих условий, на интервалах  $(\psi_1, \psi_2)$  и  $(\psi_3, \psi_0 + 2\pi)$  функции  $\varepsilon_j(\psi)$  известны, именно, равны нулю. Поэтому для решения задачи достаточно определить  $\varepsilon_j(\psi)$  на остальных частях периода  $(\psi_0, \psi_1)$  и  $(\psi_2, \psi_3)$ . Если ввести периодические функции с тем же периодом  $2\pi = \omega T$ :

$$\chi_1(\psi) = \begin{cases} 1 & (\psi_0, \psi_1), \\ 0 & (\psi_1, \psi_0 + 2\pi), \end{cases} \quad \chi_2(\psi) = \begin{cases} 0 & (\psi_0, \psi_2), (\psi_3, \psi_0 + 2\pi), \\ 1 & (\psi_2, \psi_3), \end{cases}$$

$\chi(\psi) = \chi_1(\psi) + \chi_2(\psi)$ , то на основании (10) и (11) можно записать

$$\chi(\psi) [u_1(\psi) - u_2(\psi)] = \chi_1(\psi) [F(\psi) + A] + \chi_2(\psi) [F(\psi) + B]. \quad (13)$$

На интервалах  $(\psi_1, \psi_2)$  и  $(\psi_3, \psi_0 + 2\pi)$  равенство (13) теряет смысл и должно быть заменено условием (12). В работе (2) формально было



получено интегральное представление граничных значений при  $x=l$  функций  $u_j(x, \psi)$ , удовлетворяющих уравнению (1) и граничному условию (9), через граничное значение ее производной  $\varepsilon_j(\psi)$  в виде

$$u_j(\psi) = C_j + \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} K_1(\psi, \varphi) \varepsilon_j(\varphi) d\varphi, \quad (14)$$

где  $C_j$  — произвольная константа, а ядро интеграла

$$K_1(\psi, \varphi) = \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \delta_n l}{\delta_n \cos \delta_n l} e^{-in(\psi-\varphi)},$$

где

$$a^2 \delta_n^2 = n^2 \omega^2 - in\omega\eta \quad (i = \sqrt{-1}).$$

Внося значение  $u_j(\psi)$  из (14) в (13), делая в полученном таким образом равенстве, для исключения  $\varepsilon_2(\psi)$ , согласно (10) и (11), подстановку  $\varepsilon_2(\psi) = -\frac{\mu_1}{\mu_2} \varepsilon_1(\psi)$  и используя для исключения неизвестных констант  $A, B$  и  $C = C_1 - C_2$  условия непрерывности

$$A = u_1(\psi_0) - u_2(\psi_0) - F(\psi_0),$$

$$B = u_1(\psi_2) - u_2(\psi_2) - F(\psi_2)$$

и равенство

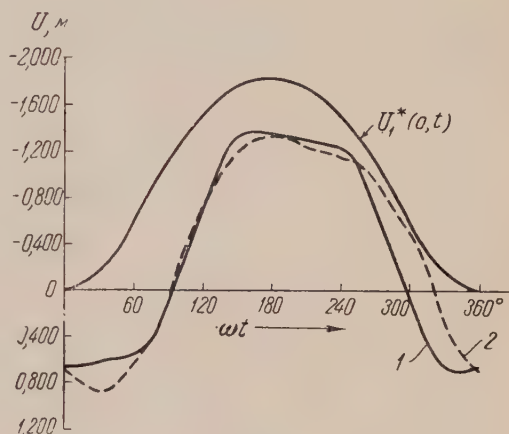


Рис. 1

$$u_j(\psi_s) = C_j + \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} K(\psi_s, \varphi) \varepsilon_j(\varphi) d\varphi \quad (s = 0, 2),$$

из (13) окончательно получаем уравнение:

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} K(\psi, \varphi) \varepsilon_1(\varphi) d\varphi = F^*(\psi). \quad (15)$$

Ядро уравнения (15), как и в (2),

$$K(\psi, \varphi) = \chi_1(\psi) [K_1(\psi, \varphi) - K_1(\psi_0, \varphi)] + \chi_2(\psi) [K_1(\psi, \varphi) - K_1(\psi_2, \varphi)], \quad (16)$$

а правая часть

$$F^*(\psi) = \frac{\mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \{ \chi_1(\psi) [F(\psi_1) - F(\psi_0)] + \chi_2(\psi) [F(\psi) - F(\psi_2)] \}, \quad (17)$$

причем в силу (12), (16) и (17) подинтегральное выражение отлично от нуля в квадратах  $\varphi_0 < \varphi < \varphi_1$ ,  $\psi_0 < \psi < \psi_1$ ;  $\varphi_2 < \varphi < \varphi_3$ ,  $\psi_0 < \psi < \psi_1$ ;  $\varphi_0 < \varphi < \varphi_1$ ,  $\psi_2 < \psi < \psi_3$ ;  $\varphi_2 < \varphi < \varphi_3$ ,  $\psi_2 < \psi < \psi_3$ , а правая часть — на интервалах  $(\psi_0, \psi_1)$  и  $(\psi_2, \psi_3)$ .

Таким образом, для определения функции  $\varepsilon_1(\psi)$  на интервалах  $(\psi_0, \psi_1)$  и  $(\psi_2, \psi_3)$ , на которых она неизвестна, получаем интегральное уравнение Фредгольма первого рода (15), которое может быть решено приближенными методами.

Дальнейшее решение задачи — вычисление  $\varepsilon_2(\psi)$  и построение функций  $u_j^*(x, t)$  очевидно.

Мы не будем касаться здесь вопросов существования и единственности решения полученного уравнения, ограничившись вышеизложенным и приведением для иллюстрации одного численного примера.

По изложенному методу была вычислена \* кривая  $u_1^*(l, t)$  для условий, имевших место в одном из опытов А. Н. Адонина ((<sup>3</sup>), стр. 862).

На рис. 1 вычисленная кривая 1 сопоставлена с кривой 2, заимствованной из (<sup>3</sup>), построенной для того же случая И. А. Чарным с сотр по результатам обработки упомянутого экспериментального материала.

Грозненский нефтяной  
научно-исследовательский институт

Поступило  
21 XII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Г. Б а б у к о в, Механика глубинного насоса, Диссертация, Инст. механики АН СССР, 1953. <sup>2</sup> А. Г. Б а б у к о в, ДАН, 88, № 4 (1953). <sup>3</sup> И. А. Ч а р н ы й, А. И. Фрейдензон, Ц. Т. Арустамова, Изв. АН СССР, ОТН, № 6 (1949).

---

\* Все вычисления производились Н. А. Миловой. В рядах принимались во внимание первые 4 отличные от нуля члена; было принято  $P(t) = \text{const}$ . Углы  $\psi_s$  приближенно определялись из условий:  $\partial u_1^*(l, t_0) / \partial t = \partial u_1^*(l, t_2) / \partial t = 0$ ;  $\mu_1 \partial u_1^*(l, t_1) / \partial x = P(t_1)$ ;  $\partial u_1^*(l, t_3) / \partial x = 0$ .

А. И. АНДРИЕВСКИЙ и В. А. ЖУРАВЛЕВ

## РЕЛАКСАЦИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ДВУОКИСИ ОЛОВА

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 10 XI 1955)

Кинетика фотопроводимости полупроводников изучалась главным образом на полупроводниках, имеющих сравнительно малую инерционность, время релаксации фотопроводимости которых в большинстве случаев находится в интервале от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$  сек. Исследованию кинетики фотопроводимости полупроводников с временами релаксации, измеряемыми десятками секунд, уделено значительно меньше внимания (<sup>1,2</sup>). Исследования кинетики фотопроводимости полупроводников с еще большими временами релаксации, порядка сотен и тысяч секунд, отсутствуют.

Представляет интерес выяснить, являются ли столь большие, отличающиеся на несколько порядков, различия во временах релаксации только количественными различиями или они обусловлены некоторыми существенными изменениями механизма фотопроводимости.

Мы остановили наш выбор на двуокиси олова, время релаксации фотопроводимости которой, по нашим измерениям, для различных образцов находится в пределах от десятков до тысяч секунд. Образцы для исследования изготовлялись путем окисления в электрической печи тонких слоев олова, полученных испарением в вакууме. Образцы выдерживались в печи при температуре  $170^\circ$  от 2 до нескольких десятков часов. При этих условиях происходит не только образование двуокиси олова, но и ее частичное превращение из аморфной в кристаллическую. Мы наблюдали на наших образцах процесс роста кристаллов двуокиси олова в зависимости от времени термической обработки образцов. На микрофотографии рис. 1 ( $800\times$ ) показано распределение кристаллов на одном из участков образца после выдерживания в печи в течение 4 час.

При освещении образцов ультрафиолетовым светом они обнаруживают заметную фотопроводимость. Отношение стационарной фотопроводимости к темновой проводимости равно примерно 2—2,5. Спектральная чувствительность лежит в далекой ультрафиолетовой области и начинается примерно (длинноволновая граница) с 2894 Å. Стационарная фотопроводимость пропорциональна корню квадратному из интенсивности освещения. Темновая проводимость образцов, измеренная по знаку термо-эдс, дырочная.

Образцы характеризуются относительно большой инерционностью фотопроводимости. Для достижения стационарной фотопроводимости различные образцы необходимо было освещать от 10 мин. до 2 час. Процессы спада фотопроводимости после освещения длятся 16—20 час. Вследствие большой инерционности фотопроводимости представляется возможным измерять процессы релаксации при помощи подходящего гальванометра, производя отсчет времени по секундомеру (<sup>1,2</sup>).

Измерение процесса нарастания фотопроводимости при освещении и соответствующая обработка полученных результатов показывают, что это нарастание происходит по экспоненциальному закону. Оно может быть описано суммой нескольких экспонент, каждая из которых характеризуется отличным от других временем релаксации. Образцы, следовательно,



характеризуются набором времени релаксации. На рис. 2 в полулогарифмическом масштабе изображены процессы нарастания фотопроводимости при различных интенсивностях освещения для одного из образцов. Интенсивности освещения (в условных единицах) надписаны над соответствующими ломаными линиями. Времена релаксации меняются от образца к образцу в широких пределах. Мы наблюдали времена релаксации от 20 до 3000 сек.

Из рис. 2 видно, что при увеличении интенсивности освещения времена релаксации уменьшаются. Это уменьшение можно объяснить тем, что свет вырывает электроны с уровней захвата, что сокращает среднее время жизни электронов на этих уровнях.

Набор времен релаксации у каждого образца увеличивается при увеличении интенсивности освещения. Однако число времен релаксации не яв-

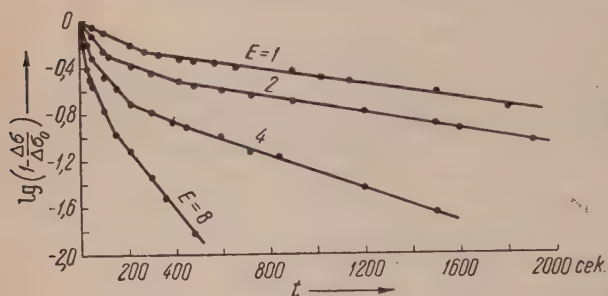


Рис. 2

ляется монотонно возрастающей функцией интенсивности освещения. Например, для одного из наших образцов (рис. 2) при интенсивности освещения (в условных единицах)  $E = 1$  наблюдается 2 времени релаксации; при  $E = 2$  наблюдается 3 времени релаксации; при  $E = 4$  также 3 времени и при  $E = 8$  наблюдается 4 времени релаксации (в масштабе рис. 2 при  $E = 8$  могли быть изображены только 3 отрезка ломаной линии, соответствующие 3 временам релаксации). Такой ход увеличения числа времен релаксации при увеличении интенсивности освещения отвергает предположение о том, что наблюдаемый набор времен релаксации является следствием поглощения света в толще образца и, следовательно, освещения различных слоев образца светом различной интенсивности. Эта зависимость может быть объяснена различием вероятностей захвата электронов на различные уровни. При малых интенсивностях освещения уровни с малой вероятностью захвата не могут быть обнаружены экспериментально. Для того чтобы захват электронов на эти уровни оказал обнаруживаемое экспериментально влияние на процесс нарастания фотопроводимости, необходимо увеличение интенсивности освещения.

Если для какого-либо образца перенумеровать времена релаксации  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n, \dots$ , то между величинами, обратными временам релаксации и номерами этих времен  $n = 1, 2, 3, \dots$  существует связь

$$\frac{1}{\tau_n} = k e^{n/p},$$

где  $k$  — коэффициент, увеличивающийся при увеличении интенсивности освещения,  $p$  близко к единице и  $n$  — номер времени релаксации. Эта связь легко обнаруживается, если построить график в координатах  $\lg \frac{1}{\tau_n}$  и  $n$ . В этом случае (см. рис. 3) графиком будет прямая линия, по тангенсу угла наклона которой можно определить  $p$ .

Найденная нами связь весьма интересна. Поэтому представляется целесообразным обработать соответствующим образом данные других авторов, изучавших кинетику фотопроводимости других полупроводников. Мы воспользовались измерениями набора времен релаксации бромистого серебра, произведенными П. В. Мейкляром<sup>(1)</sup>, и получили аналогичную зависимость. Интересно отметить, что  $p$ , так же как и для наших образцов, близко к единице.

*К статье А. И. Андреевского и В. А. Журавлева, стр. 43*

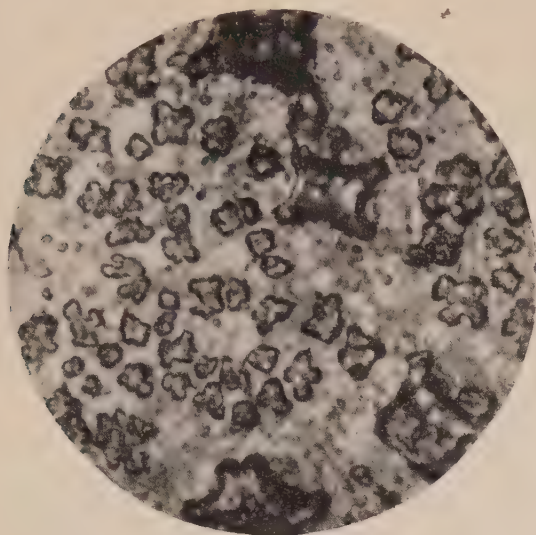


Рис. 1

*[К статье М. А. Лицарева, стр. 143]*



Рис. 1. Рентгенограмма вращения алданского волластонита





Представляется возможным дать следующее объяснение этой связи\*. Работами С. И. Пекара (3) было показано, что если с электроном взаимодействует более интенсивно только одна ветвь собственных колебаний окружающих его ионов и атомов, то вблизи линии чистого электронного перехода

получается ряд полос, интенсивность которых имеет вид  $I = GA_1 \frac{e^{q_1 \alpha}}{q_1!}$ , где  $q_1$  — порядковый номер полосы. С другой стороны, между интенсивностью полос и временем релаксации существует известная связь. Этой связью интенсивности полосы с временем релаксации и зависимостью интенсивности полосы от ее порядкового номера можно объяснить наблюдаемую связь между временами релаксации и их порядковыми номерами.

Обработка результатов измерений процессов спада фотопроводимости при затемнении образцов после их освещения производилась по методу, предложенному Н. А. Толстым и

П. П. Теофиловым (4). «Удельная медленность релаксации»  $\theta = \frac{\Delta\sigma}{d\Delta\sigma/dt}$  определялась путем графического дифференцирования соответствующих величин. Полученная зависимость  $\theta$  от времени для различных интенсивностей освещения ( $E = 8, 4, 2, 1$  в условных единицах), предшествовавшего спадаанию, изображена на рис. 4.

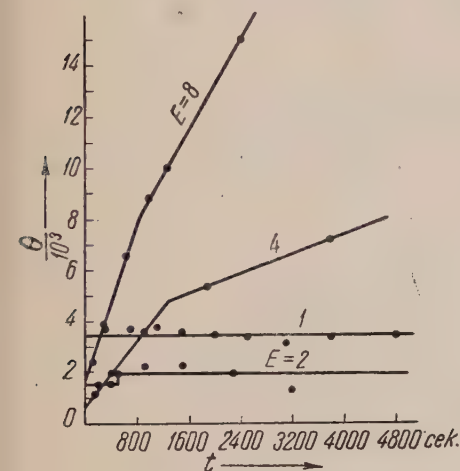


Рис. 4

чем в последующие. При увеличении интенсивности предшествовавшего затемнению освещения  $\alpha$  увеличивается. Встречаются, однако, образцы, у которых  $\alpha$  при этом уменьшается, но для всех образцов  $\alpha < 1$ .

Конечные стадии спада фотопроводимости (на рис. 4 не показаны) происходят по экспоненциальному закону.

После освещения светом относительно малых интенсивностей ( $E = 2, 1$ ) процессы спада фотопроводимости при затемнении происходят по экспоненциальному закону (прямые, параллельные оси времени). Анализ этих процессов показывает, что они описываются суммой нескольких экспонент

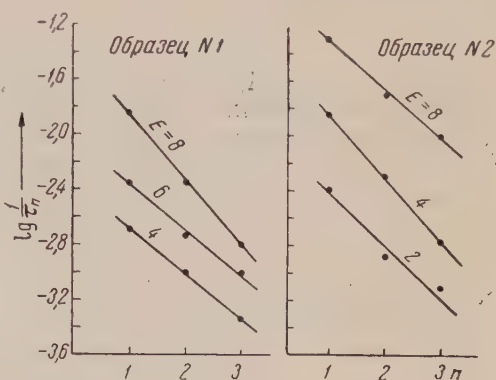


Рис. 3

Из рис. 4 видно, что после относительно больших интенсивностей освещения ( $E = 8, 4$ ) спада фотопроводимости происходит по гиперболическому закону  $\Delta\sigma = \frac{\Delta\sigma_0}{(1+at)^\alpha}$  (линии, образующие острые углы с осью времени), причем на различных этапах последовательно по двум гиперболам, отличающимся своими параметрами. Параметр  $a$  первой гиперболы (начальные стадии спада) больше, чем второй. При увеличении интенсивности освещения  $a$  увеличивается, причем в начальных стадиях спада это увеличение проявляется слабо. В начальные стадии спада  $\alpha$  меньше,

\* Указано В. С. Милланчуком.

и характеризуются, таким образом, набором времен релаксации. При увеличении интенсивности освещения, предшествовавшего затемнению, набор времен релаксации увеличивается. При одной и той же интенсивности освещения процессы нарастания и спада фотопроводимости характеризуются одинаковым числом времен релаксации. Однако величины времен релаксации при освещении меньше соответствующих времен релаксации при затемнении. Повидимому, это связано с тем, что в условиях затемнения время жизни электронов на уровнях «прилипания» определяется освобождением электронов с этих уровней тепловым движением, в то время как в условиях освещения прибавляется еще один фактор — освобождение электронов с этих уровней светом. Во втором случае, очевидно, время жизни электронов на уровнях «прилипания» будет меньше.

Связь между величинами, обратными временам релаксации, и порядковыми номерами времен релаксации, существующая в условиях нарастания фотопроводимости  $1/\tau_n = ke^{n/p}$  имеет место также и для процессов спада. Но в условиях спада  $p$  близко к 0,5, а  $k$  больше, чем для процессов нарастания фотопроводимости при освещении.

Львовский политехнический  
институт

Поступило  
17 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. В. Мейкляр, ЖЭТФ, 21, 42 (1951). <sup>2</sup> В. Е. Лашкарев, Г. А. Федорус, Изв. АН СССР, сер. физ., 16, 81 (1952). <sup>3</sup> С. И. Пекар, Усп. физ. наук, 50, 197 (1953). <sup>4</sup> Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, ЖЭТФ, 19, 421 (1949).

А. А. ВОРОБЬЕВ

# ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В СОЕДИНЕНИЯХ МЕТАЛЛОВ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ ГРУПП ТАБЛИЦЫ МЕНДЕЛЕЕВА И ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 10 XI 1955)

Оптическое поглощение в ионных кристаллах в видимой и ультрафиолетовой частях спектра наблюдается при возбуждении электронов и переходе их на более высокие энергетические уровни. Коротковолновый край полосы

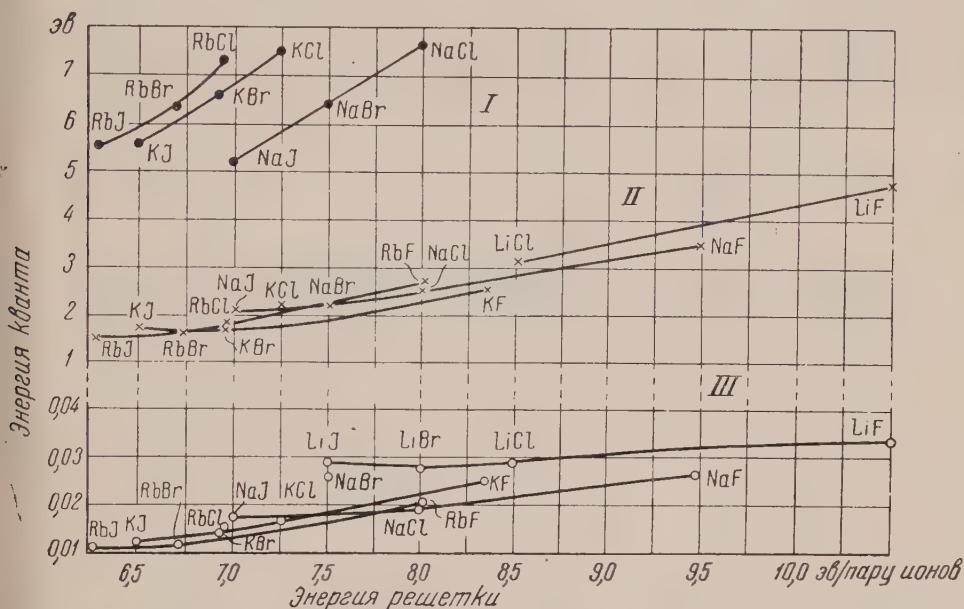


Рис. 1. Зависимость энергии кванта от энергии решетки для щелочногалогидных соединений. I — край собственного поглощения, II — максимум поглощения, соответствующий F-полосе; III — собственное поглощение в инфракрасной части спектра

поглощения в инфракрасной части спектра связан с возбуждением собственных колебаний ионов решетки. В ионных кристаллах оптическое поглощение сопровождается переходом электронов в зону проводимости и вызывает фотопроводимость.

Таким образом, положение полосы в спектре поглощения определяет энергию закрепления электронов и ионов в решетке и должно быть связано с величиной энергии кристаллической решетки.

В работах Л. М. Шамовского<sup>(1)</sup> установлена связь между длинноволновым краем собственного поглощения щелочно-галогидных кри-



сталлов и энергией решетки. Е. К. Завадовская<sup>(2)</sup> для щелочно-галоидных кристаллов установила зависимость между максимумом поглощения, соответствующим  $F$ -полосе, и энергией решетки.

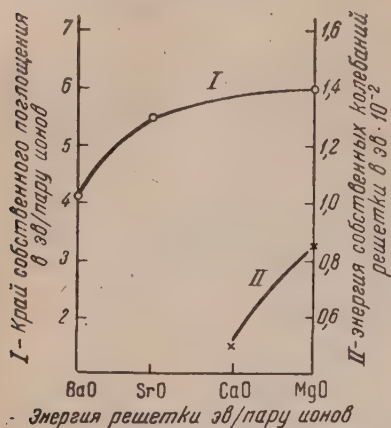


Рис. 2. Зависимость энергии кванта края собственного поглощения (I) и кванта энергии собственных колебаний решетки (II) от энергии решетки для оксидов металлов второй группы

Сопоставление экспериментальных данных показывает, что для соединений металлов первой и второй групп таблицы Менделеева (см. рис. 1), кристаллизующихся в решетке типа каменной соли, поглощение света в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра закономерно связано с энергией кристаллической решетки. С увеличением энергии решетки начало, край и максимумы поглощения смещаются в коротковолновую часть.

Эти закономерности являются следствием периодического изменения свойств элементов в таблице Менделеева и изменения свойств соединений, образованных данными элементами. Вследствие связи между поглощением света в кристаллах и энергией решетки будет существовать зависимость между поглощением света и другими свойствами кристаллов.

Ранее<sup>(3)</sup> для щелочно-галоидных кристаллов показана была связь между поглощением света и диэлектрическим коэффициентом.

Томский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
16 IX 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. М. Шамовский, Спектры абсорбции гетерополярных кристаллов и энергия кристаллической решетки, М., 1938. <sup>2</sup> Е. К. Завадовская, ДАН, 98, 573 (1954). <sup>3</sup> А. А. Воробьев, ДАН, 90, 157 (1953).

А. Е. ГЛАУБЕРМАН

# К ТЕОРИИ ДИПОЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 1 XI 1955)

Статистическая теория, описывающая диэлектрические свойства молекулярных кристаллов, состоящих из молекул с определенными электрическими моментами, может быть построена на основании метода Н. Н. Боголюбова<sup>(1)</sup>.

Рассмотрим наиболее простой вариант теории для дипольного кристалла кубической структуры, в узлах решетки которого расположены молекулы с постоянными дипольными моментами  $\mathbf{P}_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ). Совокупность угловых координат, определяющих ориентацию каждого диполя ( $\vartheta_i, \varphi_i$ ), будем обозначать  $\Theta_i$ , а потенциал взаимодействия двух диполей  $\Phi_{a_i a_k}$  запишем в обычной форме:

$$\Phi_{a_i a_k} = \frac{\mathbf{P}_{a_i} \cdot \mathbf{P}_{a_k}}{r_{a_i a_k}^3} - \frac{3(\mathbf{P}_{a_i} \cdot \mathbf{r}_{a_i a_k})(\mathbf{P}_{a_k} \cdot \mathbf{r}_{a_i a_k})}{r_{a_i a_k}^5}, \quad (1)$$

где индексы  $a_i$  обозначают «сорт» молекулы. Если предположить дипольные моменты всех молекул равными по величине, то сортовые характеристики вводятся следующим образом. Кристалл, в котором центры тяжести дипольных молекул неподвижно закреплены в узлах решетки, мы будем рассматривать как систему, состоящую из частиц разных сортов. Сорт молекулы определяется вектором решетки того узла, в котором находится центр тяжести ее. В (1) сортовые характеристики входят в виде числовых множителей в связи с равенством

$$r_{a_i a_k} = |\mathbf{r}_{a_i} - \mathbf{r}_{a_k}| = d l_{a_i a_k}^{1/2}, \quad (2)$$

где  $d$  — половина постоянной решетки, а  $l_{a_i a_k}$  — целые числа, и через косинусы углов, определяющих направление линии центров рассматриваемых двух диполей.

В такой модели дипольный кристалл представляет собой при температуре, превышающей температуру ориентационного плавления, «ориентационный» газ или жидкость.

Введем функции распределения

$$F_{a_1 \dots a_s}(\theta_1, \dots, \theta_s),$$

нормировка которых такова, что выражение

$$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^s F_{a_1 \dots a_s}(\theta_1, \dots, \theta_s) d\Omega_1 \dots d\Omega_s, \quad (3)$$

где  $d\Omega_i = \sin \vartheta_i d\vartheta_i d\varphi_i$  представляет собой вероятность того, что направления дипольных моментов фиксированной группы  $s$  диполей соответ-

ствующих сортов  $a_1, \dots, a_s$  лежат внутри элементарных телесных углов  $d\Omega_1, \dots, d\Omega_s$ , соответственно, при произвольной ориентации остальных.

Пользуясь методом производящего функционала, определенного в данном случае на классе функций, заданных на поверхности единичной сферы, приходим к уравнениям

$$\frac{\partial}{\partial \Theta_1^\alpha} F_{a_1 \dots a_s} + \frac{1}{\mu} \frac{\partial U_{a_1 \dots a_s}}{\partial \Theta_1^\alpha} F_{a_1 \dots a_s} + \frac{1}{4\pi\mu} \int \sum_{1 \leq a_{s+1} \leq N} \frac{\partial \Phi_{a_1, a_{s+1}}}{\partial \Theta_1^\alpha} F_{a_1 \dots a_{s+1}} d\Omega_{s+1} = 0 \quad (4)$$

где  $U_{a_1 \dots a_s}$  — потенциальная энергия системы  $s$  фиксированных молекул,  $\mu = kT$ ,  $\alpha = 1, 2$ , причем  $\Theta_1^1 = \vartheta_i$  и  $\Theta_1^2 = \varphi_i$ . При этом вычисления аналогичны проведенным Н. Н. Боголюбовым в случае функций распределения положений молекул в газе или жидкости (1).

Введем обозначения

$$\frac{1}{\mu} \Phi_{a_1 a_2} = \frac{P^2}{d^3 \mu} \Psi_{a_1 a_2} = \alpha \Psi_{a_1 a_2}; \quad \frac{PE}{\mu} = \beta,$$

где  $P$  — величина дипольного момента молекул;  $E$  — величина напряженности внешнего электрического поля. Выделяя член, соответствующий внешнему полю, перепишем (4) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \Theta_1^\alpha} F_{a_1 \dots a_s} + \alpha \frac{\partial U_{a_1 \dots a_s}^*}{\partial \Theta_1^\alpha} F_{a_1 \dots a_s} + \frac{\alpha}{4\pi} \int \sum_{1 \leq a_{s+1} \leq N} \frac{\partial \Psi_{a_1, a_{s+1}}}{\partial \Theta_1^\alpha} F_{a_1 \dots a_{s+1}} d\Omega_{s+1} - \\ - \frac{1}{\mu} \sum_{a_1 \leq a_i \leq a_s} (\mathbf{P}_{a_i} \cdot \mathbf{E}) F_{a_1 \dots a_s} = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $U_{a_1 \dots a_s}^* = \sum_{a_i > a_h} \Psi_{a_i a_h}$ .

Предположим параметр  $\alpha$ , характеризующий нашу систему, малым ( $\alpha \ll 1$ ) и представим функции распределения рядами

$$F_{a_1 \dots a_s} = F_{a_1 \dots a_s}^0 + \alpha F_{a_1 \dots a_s}^1 + \dots \quad (6)$$

при условии нормировки, имеющем вид

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{4\pi}\right)^s \int F_{a_1 \dots a_s}^0 d\Omega_1 \dots d\Omega_s = 1, \\ \left(\frac{1}{4\pi}\right)^s \int F_{a_1 \dots a_s}^k d\Omega_1 \dots d\Omega_s = 0, \quad k > 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Выбранная нормировка обеспечивает выполнение предельного условия, согласно которому при выключении взаимодействия (в пределе  $d \rightarrow \infty$ ) функция распределения, сводящаяся в этом случае к  $F_{a_1 \dots a_s}^0$ , совпадает с известной функцией распределения для идеальной системы диполей во внешнем электрическом поле.

Разрешая соответствующие уравнения для нулевого и первого приближений, получаем:

$$F_{a_1 \dots a_s}^0 = \left(\frac{\beta}{\sinh \beta}\right)^s \exp \left\{ \sum_{a_1 \leq a_i \leq a_s} (\mathbf{P}_{a_i} \cdot \mathbf{E}) / \mu \right\}, \quad (8)$$



$$F_{a_1 \dots a_s}^1 = F_{a_1 \dots a_s}^0 \left[ \left( \frac{1}{4\pi} \right)^s \int F_{a_1 \dots a_s}^0 U_{a_1 \dots a_s}^* d\Omega_1 \dots d\Omega_s + \right. \\ \left. + \left( \frac{1}{4\pi} \right)^{s+1} \sum_{\substack{1 \leq a_{s+1} \leq N \\ a_1 \leq a_i \leq a_s}} \int \Psi_{a_i, a_{s+1}} F_{a_1 \dots a_{s+1}}^0 d\Omega_1 \dots d\Omega_{s+1} - \right. \\ \left. - \frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{1 \leq a_{s+1} \leq N \\ a_1 \leq a_i \leq a_s}} \int \Psi_{a_i, a_{s+1}} F_{a_{s+1}}^0 d\Omega_{s+1} - U_{a_1 \dots a_s}^* \right]. \quad (9)$$

Более высокие приближения вычисляются также сравнительно просто, вычисления лишь постепенно становятся все более громоздкими. При помощи функций распределения, взятых в первом приближении, средняя «ориентационная» энергия кристалла определяется с точностью до членов, пропорциональных второй степени малого параметра  $\alpha$ :

$$\bar{U}_N = \frac{1}{2(4\pi)^2} \sum_{a_i, a_j} \int \Phi_{a_i a_j} [F_{a_i a_j}^0 + \alpha F_{a_i a_j}^1] d\Omega_i d\Omega_j - \\ - \frac{1}{4\pi} \sum_{a_i} \int (\mathbf{P}_{a_i} \cdot \mathbf{E}) [F_{a_i}^0 + \alpha F_{a_i}^1] d\Omega_i \quad (10)$$

или

$$\bar{U}_N = -\frac{kT}{4\pi} \sum_{a_i} \left[ \beta \int \cos \vartheta_{a_i} F_{a_i}^0 F_{a_i}^0 d\Omega_{a_i} + \beta \alpha \int \cos \vartheta_{a_i} F_{a_i}^1 d\Omega_i \right] + \\ + \frac{kT}{32\pi^2} \sum_{a_i, a_j} \left[ \alpha \int \Psi_{a_i a_j} F_{a_i a_j}^0 d\Omega_i d\Omega_j + \alpha^2 \int \Psi_{a_i a_j} F_{a_i a_j}^1 d\Omega_i d\Omega_j \right]. \quad (10a)$$

После проведения всех вычислений формула для средней энергии  $\bar{U}_N$  приобретает вид

$$\bar{U}_N = N\bar{u}, \\ \bar{u} = -kT\beta L(\beta) \left[ 1 + \alpha \left( L^2(\beta) + \frac{2L(\beta)}{\beta} - 1 \right) \sigma_1 \right] + \\ + \alpha \frac{kT}{2} L^2(\beta) \sigma_1 + \alpha^2 \frac{kT}{2} \left\{ \left[ L^4(\beta) - \left( 1 - \frac{2L(\beta)}{\beta} \right)^2 \right] \sigma_2 + \right. \\ \left. + L^2(\beta) \left( L^2(\beta) + \frac{2L(\beta)}{\beta} - 1 \right) \sigma_4 - \frac{L^3(\beta)}{\beta} \sigma_3 - \frac{L(\beta)}{\beta} \left( 1 - \frac{2L(\beta)}{\beta} \right) \sigma_6 - \frac{L^4(\beta)}{\beta^2} \sigma_5 \right\}, \quad (11)$$

где  $\bar{u}$  средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу;  $L(\beta)$  — функция Ланжевена;  $\sigma_i$  — структурные коэффициенты кристаллической решетки, определяемые формулами

$$\sigma_1 = \sum_{a_i} \gamma_{a_i} / N, \quad \sigma_2 = \sum_{a_i, a_j} \gamma_{a_i a_j}^2 / N, \\ \sigma_3 = \sum_{a_i, a_j} 2(\delta_{a_i a_j} \delta_{a_i} + \delta_{a_i a_j}^+ \delta_{a_i}^+) / N, \quad \sigma_4 = \sum_{a_i, a_j} 2\gamma_{a_i a_j} / N, \quad (12) \\ \sigma_5 = \sum_{a_i, a_j} (\gamma_{a_i a_j}^+ + 1/l_{a_i a_j}^3) / N, \quad \sigma_6 = \sum_{a_i, a_j} 2(\delta_{a_i a_j}^2 + \delta_{a_i a_j}^{+2}) / N,$$

где

$$\begin{aligned}\gamma_{a_i a_j} &= (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{a_i a_j}) / l_{a_i a_j}^3, \quad \gamma_{a_i} = \sum_{a_j} \gamma_{a_i a_j}, \\ \delta_{a_i a_j} &= 3 \sin \vartheta_{a_i a_j} \cos \vartheta_{a_i a_j} \cos \varphi_{a_i a_j} / l_{a_i a_j}^3, \\ \delta_{a_i a_j}^+ &= 3 \sin \vartheta_{a_i a_j} \cos \vartheta_{a_i a_j} \sin \varphi_{a_i a_j} / l_{a_i a_j}^3, \\ \gamma_{a_i a_j}^+ &= (1 - 3 \sin^2 \vartheta_{a_i a_j}) / l_{a_i a_j}^3,\end{aligned}\quad (13)$$

углы  $\vartheta_{a_i a_j}$  и  $\varphi_{a_i a_j}$  в этих формулах определяют направление линии центров соответствующих двух диполей  $a_i$  и  $a_j$ .

Условие малости основного параметра  $\alpha$  справедливо для ряда дипольных кристаллов в области температур, превышающих температуру ориентационного плавления, и найденное выражение для средней энергии может быть использовано для вычисления ориентационной части свободной энергии системы в связи с известным соотношением

$$F_N = -\frac{1}{2} T \int \frac{\bar{U}_N}{T^2} dT + \frac{1}{2} c T, \quad (14)$$

где  $c$  — постоянная, не зависящая от температуры<sup>2</sup> и определяемая в данном случае из требования, чтобы при «выключении» взаимодействия  $F_N$  совпадало с ориентационной частью свободной энергии соответствующей идеальной системы. Полученные формулы, таким образом, позволяют определить электрические свойства рассматриваемой системы.

Описанная выше теория может быть использована для полуклассического рассмотрения ферромагнитных и антиферромагнитных свойств кристаллов. Для этой цели следует записать энергию системы в виде

$$H = - \sum_{jk} B_{jk} S_j \cdot S_k - g \beta_0 H \sum_i S_i,$$

где  $S_i$  — вектор спина, рассматриваемый как классический вектор при условии  $S_i^2 = \hbar^2 S(S+1)$ ;  $\beta_0$  — магнетон Бора;  $B_{jk}$  удвоенный обменный интеграл;  $g$  — фактор Ланде;  $H$  — напряженность внешнего магнитного поля. Параметр  $\alpha$  в этом случае будет равен

$$\alpha = \frac{BS(S+1)}{kT},$$

где  $B$  — значение обменного интеграла для ближайших соседей, и при этом  $\Psi_{ij}$  нужно положить равным  $\Psi_{ij} = l_{ij} \cos \vartheta_{ij}$ , где  $l_{ij} = 1$  для ближайших соседей и  $l_{ij} \ll 1$  для соседей более удаленных. Предлагаемый подход позволяет освободиться от не поддающегося оценке приближения «сферикализации»<sup>(2,3)</sup>.

В случае невыполнения неравенства

$$\alpha \ll 4\pi \quad (16)$$

строгое рассмотрение описанных задач, повидимому, вообще становится невозможным. Результаты применения суперпозиционной аппроксимации и оценка ее применимости требуют отдельного изложения.

Львовский государственный университет  
им. И. Франко

Поступило  
30 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике, М — Л., 1946. <sup>2</sup> Barry S. Gougar, Robert W. Hart, Phys. Rev., 95, 676 (1954). <sup>3</sup> Melvin Lax, Phys. Rev., 97, 629 (1955).

И. С. ГОРБАНЬ и А. А. ШИШЛОВСКИЙ

## АНОМАЛЬНАЯ ДИСПЕРСИЯ СВЕТА В ПРОСТЕЙШИХ РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 11 XI 1955)

1. Подавляющее большинство работ, посвященных исследованию аномальной дисперсии свега, относится к атомарным парам, где взаимодействие между отдельными атомами мало. Наблюдаемые при этом закономерности выступают в наиболее простом виде и сравнительно хорошо объясняются теорией. Вопрос о количественном соответствии между теорией дисперсии в атомарных парах и экспериментом решен, как известно <sup>(1)</sup>, классическими работами Д. С. Рождественского и его учеников.

В случае конденсированного состояния вещества имеют место широкие полосы поглощения, распределение интенсивности в которых связано с межмолекулярным взаимодействием.

В ряде более ранних работ <sup>(2,3)</sup> было показано, что ход дисперсионных кривых внутри изолированных полос поглощения, например твердых пленок и концентрированных растворов цианина, фуксина и некоторых других красящих веществ, не описывается функциями осцилляторного типа, каковые дает теория для разреженных паров. Предпринимались также попытки математической аппроксимации экспериментальных дисперсионных кривых при помощи набора функций осцилляторного типа, что позволяло вводить любое число новых эмпирических постоянных, причем произвол в этой области ничем не ограничивался. Широкого распространения это направление не получило.

Теория дисперсии света в разбавленных растворах недавно развита А. С. Давыдовым <sup>(4)</sup>. Предполагается, что растворитель состоит из совокупности гармонических осцилляторов, совершающих нормальные колебания относительно определенных положений равновесия. Под действием света оптические переходы примесных молекул сопровождаются изменением колебательных состояний атомов растворителя.

Было показано, что в случае слабого взаимодействия внутримолекулярных возбуждений с колебаниями атомов растворителя форма кривой дисперсии и поглощения должна описываться обычными функциями осцилляторного типа—влияние растворителя сводится только к смещению резонансной частоты. В предельном случае сильного взаимодействия с колебаниями атомов растворителя форма кривых дисперсии и поглощения при малых концентрациях раствора должна описываться функциями следующего вида:

$$\mu = 1 + \alpha (\nu_0 - \nu) \exp \{-\beta (\nu_0 - \nu)^2\}, \quad (1)$$

$$\kappa = \alpha \exp \{-\beta (\nu_0 - \nu)^2\}, \quad (2)$$

где  $\mu$ —показатель преломления;  $\kappa$ —показатель поглощения,  $\alpha$ —постоянная, пропорциональная силе осциллятора, концентрации и величине  $\beta$ ;  $\beta$ —функция колебаний атомов растворителя.

В настоящей работе делается попытка экспериментального изучения



формы дисперсионных кривых внутри полос поглощения твердых «растворов» в случае простейших типов (в смысле молекулярного строения) «центров» поглощения, каковыми являются  $F$ -центры в щелочно-галогидных кристаллах и ионы  $Pb^{++}$  в  $KBr$ , активированном  $PbCl_2$ .

2. Измерения выполнялись описанным ранее методом (5), аналогичным методу Д. С. Рождественского, с использованием построенного нами зеркального интерферометра типа Релея, сочлененного с кварцевым спектрографом ИСП-22.

Плоско-параллельная пластинка каменной соли до половины площади окрашивалась рентгеновскими лучами, а другая половина (защищенная при этом свинцовой пластинкой) оставалась прозрачной. Окрашенный кристалл помещался в интерферометр так, что один световой пучок проходил сквозь окрашенный участок пластинки, а другой — сквозь прозрачную ее часть. Очевидно, что в результате такой компенсации смещение интерференционной картины происходило за счет наличия на пути одного из интерферирующих пучков  $F$ -центров окраски.

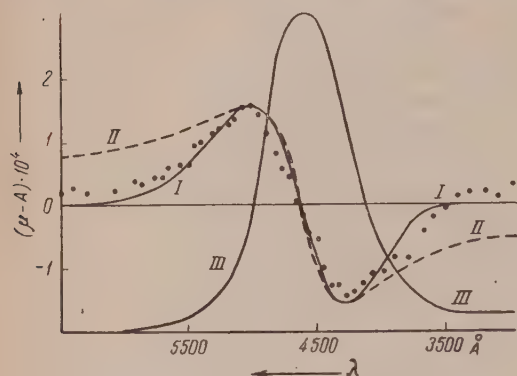


Рис. 1. Кривая дисперсии внутри  $F$ -полосы рентгенизированного кристалла  $NaCl$

соответствует полосе поглощения, ход дисперсионной кривой может быть измерен с точностью не выше 5—8% относительно максимального размаха кривой дисперсии. При этом положение интерференционной полосы определяется с общепринятой точностью 2—3% относительно расстояния между соседними полосами. Величина этой ошибки примерно совпадает с той точностью, на которую могут претендовать количественные результаты упомянутой выше теории.

3. На рис. 1 в виде экспериментальных точек представлена дисперсионная кривая, измеренная внутри  $F$ -полосы  $NaCl$ . По оси абсцисс отложены длины волн, а по оси ординат — разности между показателями преломления и величиной  $A$ , которая учитывает влияние других полос поглощения, образующихся при окрашивании кристалла. Полагается, что в пределах данной полосы поглощения  $A$  — постоянная величина, выбранная таким образом, чтобы при  $\nu = \nu_0$   $\mu - A = 0$ . Сплошной линией  $I$  на этом рисунке представлена дисперсионная кривая, вычисленная при помощи формулы (1). Значение  $\nu_0$  соответствует положению максимума полосы поглощения, которая изображена колоколоподобной кривой, а параметры  $\alpha$  и  $\beta$  вычислялись по положению максимума экспериментальной дисперсионной кривой. На том же рисунке для сравнения приведена дисперсионная кривая  $II$ , вычисленная при помощи обычной осцилляторной функции, причем выбор параметров осуществлялся точно так, как и в первом случае.

Из рисунка можно видеть, что экспериментальные результаты аппроксимируются при помощи формулы А. С. Давыдова лучше, чем при помощи обычной функции осцилляторного типа. Следует указать, однако, на небольшие расхождения, которые имеют место между опытом и теорией, особенно на крыльях дисперсионной кривой. Правда, величина этих расхождений очень близка к ошибкам измерений, тем не менее они носят систематический

характер. Выполненные нами измерения для 6 различных концентраций  $F$ -центров в  $\text{NaCl}$  воспроизводят характер этих расхождений. Небольшая асимметрия выпада точек в области максимума и минимума дисперсионной кривой, повидимому, связана с асимметрией кривой  $III$  поглощения, которая приведена на том же рисунке.

Если воспользоваться литературным значением силы осциллятора  $(^6)$  для  $F$ -полосы в  $\text{NaCl}$  ( $f = 0,7$ ), то из полученных значений параметров  $\alpha$  и  $\beta$  можно вычислить концентрацию  $F$ -центров. Расчет показывает, что согласно формуле (1),  $N = 6,2 \cdot 10^{17}$  част./см<sup>3</sup>, а согласно осцилляторной функции  $N = 7,3 \cdot 10^{17}$  част./см<sup>3</sup>.

Расхождение между этими значениями составляет величину порядка 15%.

В качестве второго примера апробации теории А. С. Давыдова можно привести твердый раствор  $\text{PbCl}_2$  в  $\text{KBr}$ , измерение аномальной дисперсии света в котором производилось Гехтом  $(^7)$ . Автор этой работы не пытается каким-либо образом трактовать свои результаты, а приводит их в качестве иллюстративного материала для обоснования разработанной им методики измерений, которая представляет собой сочленение интерферометра Юнга со спектральным аппаратом.

Результаты аппроксимации измерений Гехта, выполненные нами при помощи формулы (1), представлены на рис. 2, где кружки и крестики — измерения двух наблюдателей, а сплошная кривая — теоретическая. Выпад точек с длинноволновой стороны от исследуемой полосы поглощения обусловлен наличием очень мощной полосы с коротковолновой стороны. Но даже при этом расхождение между опытом и теорией нельзя считать большим.

Таким образом, на основании приведенного материала можно думать, что конечные результаты теории А. С. Давыдова, полученные в предположении о сильном взаимодействии внутримолекулярных возбуждений примеси с колебаниями атомов растворителя, в простейших случаях молекулярного строения поглощающих «центров» в пределах изолированных полос поглощения могут претендовать на количественное соответствие эксперименту.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступило  
13 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. С. Рождественский, Аномальная дисперсия в парах металлов, 1951.
- <sup>2</sup> Г. Де-Метц, Очерк аномальной дисперсии света от начала вопроса и до наших дней, 1885.
- <sup>3</sup> Van der Plaats, Ann. de Phys., **47**, 12, 429 (1915).
- <sup>4</sup> А. С. Давыдов, ЖЭТФ, **24**, 2, 197 (1953); Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, № 5 (1953).
- <sup>5</sup> И. С. Горбань, А. А. Шишловский, ЖТФ, **25**, в. 7 (1955).
- <sup>6</sup> С. И. Пекар, Исследование по электронной теории кристаллов, 1951.
- <sup>7</sup> К. Нехт, Zs. f. Phys., **66**, 3, 330 (1930).

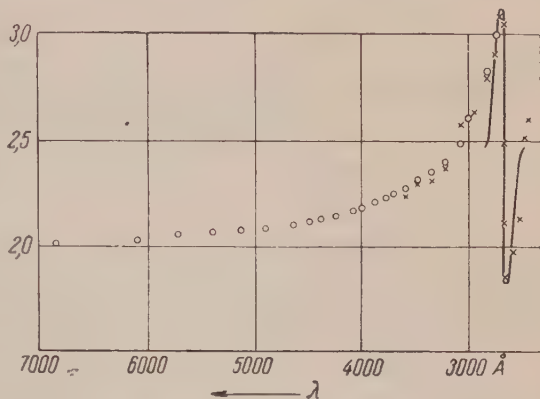


Рис. 2. Кривая дисперсии внутри первой ультрафиолетовой полосы твердого «раствора»  $\text{KBr} + \text{PbCl}_2$

Р. С. ИНГАРДЕН

## О НОВОМ ТИПЕ РЕЛЯТИВИСТСКИ ИНВАРИАНТНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ЛОКАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ПОЛЯ

(Представлено академиком И. Е. Таммом 15 XI 1955)

Рассмотрим уравнения, не принадлежащие к типу, исследованному И. Гельфандом и А. Ягломом <sup>(1)</sup>, но для которых, тем не менее, не нарушаются три принципа, на которых базируется существующая теория элементарных частиц: 1) принцип релятивистской инвариантности \*, 2) принцип суперпозиции, 3) принцип локализуемости. Идея предлагаемого обобщения состоит в рассмотрении линейных дифференциальных уравнений с переменными коэффициентами при одновременном отказе от понятия свободного поля, т. е. поля, существующего независимо от своих источников.

Так как единственным существенным релятивистским инвариантом, составленным из координат, является 4-мерное расстояние между двумя точками (интервал)

$$s_{12}^2 = -(x_1^\mu - x_2^\mu)(x_1^\mu - x_2^\mu) = -r_{12}^2 + c^2 t_{12}^2 \quad (1)$$

( $\mu = 1, 2, 3, 4$ ,  $x^4 = ct$ ), коэффициентами дифференциального уравнения могут быть только функции величин типа (1). Если локализуемость поля должна быть сохранена, то только одна из точек  $x_1, x_2$  может быть переменной точкой поля, вторую нужно интерпретировать как заданное положение точечного источника поля.

Так например, уравнение 2-го порядка

$$\left[ A(s_{12}) \frac{\partial^2}{\partial x_1^\mu \partial x_1^\mu} + B(s_{12}) (x_1^\mu - x_2^\mu) \frac{\partial}{\partial x_1^\mu} + C(s_{12}) \right] \chi(x_1) = -4\pi a \delta(x_1 - x_2), \quad (2)$$

( $A, B, C$  — произвольные функции  $s_{12}$ ;  $a$  — постоянная той же тензорной размерности, что и  $\chi$  \*\* — «заряд»  $\chi$ -поля;  $\delta(x) = \delta(x^1) \delta(x^2) \delta(x^3) \delta(x^4)$ ) удовлетворяет всем перечисленным выше требованиям. Если  $\chi$ -поле порождено не мгновенно появляющимся и исчезающим точечным источником, а источниками, распределенными определенным образом во времени и в про-

\* Для краткости под «релятивистской инвариантностью» будем понимать совместную инвариантность по отношению к преобразованиям 4-мерных групп: 1) вращения, 2) трансляции, 3) инверсии прямолинейной и ортогональной системы координат.

\*\*  $\chi$  и  $a$  могут иметь, вообще говоря, произвольное, конечное или даже бесконечное, число составляющих, преобразующихся соответственным образом при преобразовании Лоренца.



странстве, нужно взять соответствующую суперпозицию решений уравнений типа (2) \*.

Для выделения из (2) класса наиболее простых уравнений, мы поставим следующие добавочные требования: 1) уравнения должны быть следствием вариационного принципа; 2) они должны допускать разделение переменных при  $a = 0$  и при однородных граничных условиях на бесконечности; 3) они должны иметь решение при  $a \neq 0$ . Легко сообразить, что единственным уравнением типа (2), \* удовлетворяющим перечисленным требованиям, является уравнение

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^\mu \partial x_1^\mu} + \frac{s_{12}^2}{\lambda^4} - x^2 \right) \chi(x_1) = -4\pi a \delta(x_1 - x_2), \quad (3)$$

где  $\lambda$  и  $x$  — постоянные, причем  $\lambda$  положительно и

$$\frac{x^2 \lambda^2}{2} \neq \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4)$$

Вводя безразмерные переменные

$$\xi_1 = \frac{x_1^1 - x_1^1}{\lambda}, \quad \xi_2 = \frac{x_1^2 - x_2^2}{\lambda}, \quad \xi_3 = \frac{x_1^3 - x_2^3}{\lambda}, \quad \tau = \frac{x_1^4 - x_2^4}{\lambda} = \frac{c(t_1 - t_2)}{\lambda} \quad (5)$$

и обозначая  $\alpha = x\lambda$ , получим из (3):

$$\begin{aligned} L\chi &\equiv \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_3^2} - \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \xi_1^2 - \xi_2^2 - \xi_3^2 + \tau^2 - \alpha^2 \right) \chi = \\ &= -\frac{4\pi a}{\lambda^2} \delta(\xi_1) \delta(\xi_2) \delta(\xi_3) \delta(\tau). \end{aligned} \quad (6)$$

Собственные функции оператора  $L$ , исчезающие на пространственной и временной бесконечности, и соответственные собственные значения имеют вид (<sup>2-4</sup>):

$$\begin{aligned} \chi_{n_1 n_2 n_3 n} &= H_{n_1}(\xi_1) H_{n_2}(\xi_2) H_{n_3}(\xi_3) H_n(\tau) e^{-1/2 (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 + \tau^2)}, \\ L\chi_{n_1 n_2 n_3 n} &= -2 \left( n_1 + n_2 + n_3 - n + 1 + \frac{\alpha^2}{2} \right) \chi_{n_1 n_2 n_3 n}, \\ n_1, n_2, n_3, n &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (7)$$

Раскладывая правую часть уравнения (6) по функциям (7), получаем решения уравнения (6) (см. (<sup>5</sup>)):

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{a}{\pi \lambda^2} e^{-1/2 (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 + \tau^2)} \times \\ &\times \sum_{n_1, n_2, n_3, n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3+n} H_{2n_1}(\xi_1) H_{2n_2}(\xi_2) H_{2n_3}(\xi_3) H_{2n}(\tau)}{\left( n_1 + n_2 + n_3 - n + \frac{1}{2} + \frac{\alpha^2}{4} \right) 2^{2(n_1+n_2+n_3+n)} n_1! n_2! n_3! n!}. \end{aligned} \quad (8)$$

\* Важно отметить, что, в противоположность уравнениям с постоянными коэффициентами, различным положениям точечного источника соответствуют различные не только правые, но и левые («однородные») части уравнения (2). Поэтому система уравнений, соответствующая неточечному (в 4-мерном смысле) распределению источников, может быть заменена одним интегро-дифференциальным уравнением (а не дифференциальным, как в обычной теории).

Используя связь полиномов Эрмита с полиномами Лаггера <sup>(6)</sup> и обозначая  $n_1 + n_2 + n_3 = m$ , перепишем (8) в виде

$$\chi = \frac{a}{\pi \lambda^2} e^{-1/2 (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 + \tau^2)} \times \\ \times \sum_{n, m=0}^{\infty} \frac{L_n^{(-1/2)}(\tau^2)}{m - n + \frac{1}{2} + \frac{\alpha^2}{4}} \sum_{n_1 + n_2 + n_3 = m} |L_{n_1}^{(-1/2)}(\xi_1^2) L_{n_2}^{(-1/2)}(\xi_2^2) L_{n_3}^{(-1/2)}(\xi_3^2)|. \quad (9)$$

Применяя теорему сложения для полиномов Лаггера <sup>(7)</sup> и обозначая  $\rho^2 = \xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2$ , получаем из (9):

$$\chi(\rho, \tau) = \frac{a}{\pi \lambda^2} e^{-1/2 (\rho^2 + \tau^2)} \sum_{n, m=0}^{\infty} \frac{L_m^{(1/2)}(\rho^2) L_n^{(-1/2)}(\tau^2)}{m - n + \frac{1}{2} + \frac{\alpha^2}{4}}. \quad (10)$$

Если точечный источник  $\chi$ -поля существовал все время до некоторого момента наблюдения  $t_1$  и двигался по инерции, имеем, учтя (5), в системе координат, в которой источник покоится <sup>(6)</sup>:

$$X(\rho) = \lambda \int_0^{\infty} \chi(\rho, \tau) d\tau = \\ = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{a}{\lambda} e^{-1/2 \rho^2} \sum_{m=0}^{\infty} L_m^{(1/2)}(\rho^2) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (2n-1)!!}{2^n n! \left(m - n + \frac{1}{2} + \frac{\alpha^2}{4}\right)}. \quad (11)$$

Если  $\alpha \ll 1$ , т. е. если  $\kappa \ll 1/\lambda$  (и, в частности, если  $\kappa = 0$ ), правую часть (11) можно приближенно просуммировать.

Заметим справа, что по формуле Стирлинга для больших  $n$

$$a_n = \frac{(2n-1)!!}{2^n n!} = \frac{(2n)!}{2^{2n} (n!)^2} \approx \frac{1}{e \sqrt{2\pi}} \approx 0,142. \quad (12)$$

Для 16 начальных  $n$   $a_n$  равняется <sup>(8)</sup> 1; 0,5; 0,375; 0,312; 0,273; 0,246; 0,225; 0,209; 0,196; 0,185; 0,176; 0,168; 0,161; 0,154; 0,149; 0,144.

Принимая, что число  $(e \sqrt{2\pi})^{-1}$  достаточно хорошо аппроксимирует  $a_n$ , начиная с  $n = 1$ , получаем для суммы по  $n$  в (11) (см. <sup>(6)</sup>):

$$\frac{1}{m+1/2} + \frac{1}{e \sqrt{2\pi}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n - m - 1/2} = \frac{1}{m+1/2} - \frac{G(m+1/2)}{2e \sqrt{2\pi}} + \frac{1}{e} \sqrt{\frac{\pi}{2}} (-1)^m, \quad (13)$$

где  $G(x) = \psi\left(\frac{x+1}{2}\right) - \psi\left(\frac{x}{2}\right)$  и  $\psi(x) = \frac{d}{dx} \log \Gamma(x)$ .

Отношение второго члена правой части (13) к первому члену быстро стремится к нулю при  $m \rightarrow \infty$ , а для начальных  $m$  оно равно:  $-0,111$ ;  $-0,091$ ;  $-0,084$ ; ... Пренебрегая поэтому вторым членом в (13), получим небольшое увеличение суммы по  $n$ , которое в некоторой степени компенсирует сделанное раньше уменьшение ее. Окончательно для  $X$  получаем (см. <sup>(6)</sup>)

$$X(\rho) = \frac{\pi a}{\sqrt{2} \lambda} \left( \frac{e^{-1/2 \rho^2}}{\rho} + \frac{1}{4e} \right). \quad (14)$$

Второй член в (14) получен путем предельного перехода <sup>(6)</sup>\*

$$\sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m L_m^{(1/2)}(\rho^2) = \lim_{z \rightarrow -1} \sum_{m=0}^{\infty} z^m L_m^{(1/2)}(\rho^2) = \lim_{z \rightarrow -1} (1 - z^{-3/2}) e^{\frac{\rho^2 z}{1-z}} = \frac{e^{1/2} \rho^2}{2^{3/2}}. \quad (15)$$

Если  $X$  интерпретировать как потенциал некоторого силового поля, порожденного точечным источником, постоянный член в (14) не имеет значения и может быть отброшен.

Итак, полагая  $r = \lambda \rho$ , получаем следующий вид «элементарного закона» этого потенциала:

$$X(r) = \text{const} \cdot \frac{e^{-r^2/2\lambda^2}}{r}. \quad (16)$$

Хотя формула (16) приближенная, характер особенности при  $r = 0$  получен правильно, как это следует из рассмотрения уравнения (3) при  $s_{12} \ll \lambda$ .

Если  $\alpha \gg 1$ , т.е. если  $\chi \gg 1/\lambda$ , мы можем пренебречь на расстояниях  $s_{12}$  порядка  $\lambda$  (где  $\chi$  существенно отлочно от нуля) вторым членом в (13) по сравнению с третьим, и вместо (16) получаем потенциал Юкавы

$$X(r) = \text{const} \cdot \frac{e^{-\chi r}}{r}.$$

Автор выражает искреннюю благодарность И. М. Лифшицу, Л. М. Питагорскому и А. Я. Повзнеру, а также ряду сотрудников Физико-технического института АН УССР в Харькове, где была выполнена настоящая работа, за полезную дискуссию и ценные советы и замечания.

Вроцлавский университет им. Б. Берута  
и Физический институт Академии наук  
Польской Народной Республики

Поступило  
10 XI 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. Гельфанд, А. Яглом, ЖЭТФ, **18**, 703 (1948). <sup>2</sup> В. Л. Гинзбург, И. Е. Тамм, ЖЭТФ, **17**, 227 (1947). <sup>3</sup> Н. Уикава, Phys. Rev., **91**, 415, 416 (1953). <sup>4</sup> М. Марков, ДАН, **101**, 51 (1955). <sup>5</sup> Д. Иваненко, А. Соколов, Классическая теория поля, М., 1951. <sup>6</sup> A. Erdélyi, Higher Transcendental Functions, **1**, **2**, N. Y., 1953. <sup>7</sup> W. Magnus, F. Oberhettinger, Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik, Berlin, 1948. <sup>8</sup> И. М. Рыжик, И. С. Градштейн, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, М., 1951. <sup>9</sup> Г. Харди, Расходящиеся ряды, М., 1951.

\* Нужно заметить, что ряд (15) не является сходящимся, а только суммируемым (например, по Абелю <sup>(9)</sup>), так как для больших  $m$  этот ряд можно представить в виде

$$(e\rho\sqrt{2\pi})^{-1} \exp\left(\frac{\rho^2}{2}\right) \Sigma (-1)^m V_m \sin(2\rho V_m).$$

П. Г. КАРД

# ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 11 XI 1955)

Аналитические методы расчета многослойных покрытий не обладают до сих пор желаемой общностью. Наиболее существенными результатами являются здесь формула Сухановского<sup>(1)</sup> и ее обобщение, данное автором этой статьи<sup>(2)</sup>. Однако эти формулы ограничиваются, во-первых, диэлектрическими покрытиями, и, во-вторых, применимы только к двухкомпонентным покрытиям. Между тем, определенный интерес представляют также многокомпонентные покрытия, содержащие, возможно, и тонкие металлические слои. А так как аналитический расчет становится

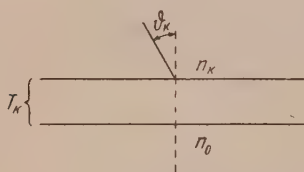


Рис. 1

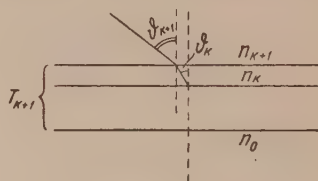


Рис. 2

в самом общем случае, повидимому, необозримо сложным, то кажется уместным предложить очень простой графический метод расчета, обладающий к тому же максимальной общностью.

Пусть имеем какое-либо многослойное покрытие  $T_k$  (см. рис. 1), ограниченное средами с показателями преломления  $n_k$  (сверху) и  $n_0$  (снизу). Сначала предположим, что верхняя среда — диэлектрик, тогда как относительно нижней среды и состава покрытия  $T_k$  мы не делаем никаких ограничений (кроме изотропности). Амплитудный коэффициент отражения плоской волны, падающей на покрытие  $T_k$  сверху под углом  $\vartheta_k$ , пусть будет  $r_k$ .

Ограничим, далее, верхнюю среду плоской поверхностью, параллельной покрытию (рис. 2), так, что к покрытию добавится сверху новый слой с толщиной  $d_k$ , причем над этой поверхностью поместим теперь диэлектрическую среду с показателем преломления  $n_{k+1}$ . Полученное таким образом новое покрытие обозначим через  $T_{k+1}$ .

Пусть теперь из  $(k+1)$ -й среды падает плоская световая волна на  $T_{k+1}$  под углом  $\vartheta_{k+1}$  таким, что в  $k$ -й среде угол направления света остается  $\vartheta_k$ . Амплитудный коэффициент отражения от  $T_{k+1}$  при этих условиях пусть будет  $r_{k+1}$ .

Чтобы выразить  $r_{k+1}$  через  $r_k$ , будем рассматривать  $T_{k+1}$  как обыкновенную плоско-параллельную пластинку, ограниченную сверху плоскостью раздела  $k$ -й и  $(k+1)$ -й сред, а снизу — покрытием  $T_k$ . Так как при вычислении  $r_{k+1}$  ни толщина  $T_k$ , ни его структура никакой роли не играют, а существенным является только амплитудный коэффициент отражения от  $T_k$ , то мы вправе действительно



рассматривать  $T_{k+1}$  как плоско-параллельную пластинку. Если  $a_k$  есть амплитудный коэффициент отражения на границе из  $(k+1)$ -й среды в  $k$ -ю среду, а  $b_k$  — амплитудный коэффициент прохождения (так, что  $a_k^2 + b_k^2 = 1$ ), то при падении на  $T_{k+1}$  плоской волны единичной амплитуды можем (рассматривая многократное отражение на верхней плоскости раздела и на  $T_k$ ) представить отраженную волну в виде суперпозиции волн с амплитудами

$$a_k, \quad b_k^2 r_k e^{2i\delta_k}, \quad -a_k b_k^2 r_k^2 e^{4i\delta_k}, \quad a_k^2 b_k^2 r_k^3 e^{6i\delta_k}, \quad \dots,$$

где

$$\delta_k = k_0 n_k d_k \cos \vartheta_k \quad (1)$$

и  $k_0$  — волновое число в вакууме. Следовательно,

$$r_{k+1} = a_k + b_k^2 r_k e^{2i\delta_k} - a_k b_k^2 r_k^2 e^{4i\delta_k} + \dots$$

или

$$r_{k+1} = \frac{a_k + r_k e^{2i\delta_k}}{1 + a_k r_k e^{2i\delta_k}} \quad (2)$$

Эта формула является основной. При ее выводе предполагалось, что  $k$ -я (а также  $(k+1)$ -я) среды — диэлектрики. Однако она верна и без этого ограничения. Дело в том, что ту же формулу (2) мы могли бы получить иным путем — исходя из граничных условий для векторов поля на всех плоскостях раздела сред. Этот вывод был бы гораздо сложнее, но результат, конечно, должен быть тот же. Но тогда ясно, что сделанные вначале ограничения отпадают. В самом деле, граничные условия в случае комплексного  $\vartheta_k$  (металлический слой или условие полного отражения:  $\frac{n_{k+1} \sin \vartheta_{k+1}}{n_k} > 1$ ) и комплексного  $n$  (металлический слой), а также в случае комплексных  $\vartheta_{k+1}$  и  $n_{k+1}$  сохраняют ту же форму, какую они имеют, когда эти величины действительны; следовательно, и выводимая из них формула (2) (хотя мы вывели ее другим путем) должна сохранить свой вид. Разница будет лишь та, что в этой формуле  $\delta_k$  и  $a_k$  будут комплексными величинами, подобно  $r_k$ .

Итак, (2) имеет универсальную применимость, в чем, впрочем, можно убедиться и непосредственным ее выводом на основе граничных условий. Хотя способ, каким мы получили (2), неприменим в общем случае, этот результат верен, как мы убедились, без всяких ограничений.

Формула (2) является рекуррентной. Если мы имеем покрытие  $T$  из  $m$  слоев (рис. 3) с показателями преломления  $n_1, n_2, \dots, n_m$ , причем снизу находится среда с показателем преломления  $n_0$ , а сверху — с показателем преломления  $n$ , то для амплитудного коэффициента отражения света, падающего сверху под углом  $\vartheta$  на  $T$ , имеем:

$$r = \frac{a_m + r_m e^{2i\delta_m}}{1 + a_m r_m e^{2i\delta_m}},$$

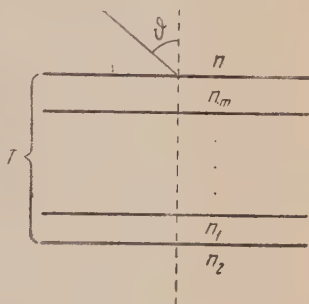


Рис. 3

причем

$$r_m = \frac{a_{m-1} + r_{m-1}e^{2i\delta_{m-1}}}{1 + a_{m-1}r_{m-1}e^{2i\delta_{m-1}}}$$

и т. д.; наконец,

$$r_2 = \frac{a_1 + r_1e^{2i\delta_1}}{1 + a_1r_1e^{2i\delta_1}}$$

и

$$r_1 \equiv a_0.$$

Из этих рекуррентных формул в принципе легко исключить  $r_2, r_3, \dots, r_m$  и выразить  $r$  только через  $a_0, a_1, \dots, a_m$  и  $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_m$  (или, иначе, через  $n_0, n_1, \dots, n_m, n$  и  $d_1, d_2, \dots, d_m$ ). Таким образом, амплитудный коэффициент отражения от данного покрытия зависит только от  $a_0, a_1, \dots, a_m$  и  $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_m$ .

Однако процедура исключения в общем случае невыгодна, так как привела бы к очень громоздкому выражению. Последовательное вычисление  $r_2, r_3, \dots, r_m, r$  при помощи рекуррентных формул также утомительно. Зато можно указать для последовательного нахождения этих величин следующий очень простой графический метод.

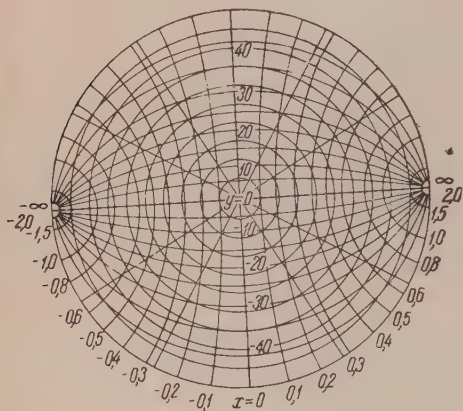


Рис. 4

Конформное преобразование комплексной плоскости

$$w = \text{th } z, \quad z = x + yi, \quad w = u + vi \quad (3)$$

переводит декартову сетку координат на  $z$ -плоскости в сетку биполярных координат на  $w$ -плоскости:

$$(u - \text{cth } 2x)^2 + v^2 = \frac{1}{\text{sh}^2 2x}, \quad u^2 + (v + \text{ctg } 2y)^2 = \frac{1}{\sin^2 2y}. \quad (4)$$

На рис. 4 изображена эта сетка внутри единичного круга вместе с сеткой обычных полярных координат.

Такая двойная координатная сетка и служит для графического нахождения величин  $r_2, r_3, \dots, r_m, r$ . Именно, положив

$$a_k = \text{th } \alpha_k, \quad r_k e^{2i\delta_k} = \text{th } \rho_k, \quad (5)$$

будем иметь:

$$r_{k+1} = \text{th } (\alpha_k + \rho_k). \quad (6)$$

Из этих формул видно, что величины  $a_k$  ( $k = 0, 1, \dots, m$ ),  $r_k$  и  $r_k e^{2i\delta_k}$  ( $k = 1, 2, \dots, m$ ) следует изображать точками в комплексной плоскости  $w$ , используя сетку полярных координат. А биполярные координаты служат для нахождения  $r_{k+1}$  по формуле (6). Именно,  $r_{k+1}$  является той точкой на графике, биполярные координаты которой суть суммы биполярных координат точек  $a_k$  и  $r_k e^{2i\delta_k}$ . По  $r_{k+1}$  следует далее найти  $r_{k+1} e^{2i\delta_{k+1}}$ . Если  $\delta_{k+1}$  действительно (обычный диэлектрический слой), то умножение на  $e^{2i\delta_{k+1}}$  происходит просто путем вращения на угол  $2\delta_{k+1}$ .

Если же  $\delta_{k+1}$  комплексно, то умножение на  $e^{2i\delta_{k+1}}$  несколько сложнее, оставаясь все-таки легко выполнимой операцией.

Таким образом, чтобы произвести графический расчет данного многослойного покрытия, т. е. найти коэффициент отражения при данном угле падения  $\vartheta$ , следует:

- 1) вычислить углы преломления  $\vartheta_0, \vartheta_1, \dots, \vartheta_m$ ;
- 2) вычислить (по формулам Френеля) амплитудные коэффициенты отражения  $a_0, a_1, \dots, a_m$  между соседними средами;
- 3) вычислить  $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_m$  по формуле (1);
- 4) нанести на график точки  $a_0 \equiv r_1, a_2, a_3, \dots, a_m$ ;
- 5) находить последовательно, как объяснено выше,  $r_2, r_2 e^{2i\delta_2}, r_3, r_3 e^{2i\delta_3}, \dots, r_m, r_m e^{2i\delta_m}, r$ . Очевидно, все эти точки будут находиться внутри единичного круга, так как  $|r_k| \leq 1$  и  $|r_k e^{2i\delta_k}| \leq 1$ . Квадрат расстояния последней точки от начала и равен искомому коэффициенту отражения:  $R = |r|^2$ .

Поступило  
19 VII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Сухановский, ДАН, 95, № 2 (1954).

Академик АН УССР А. П. КОМАР, М. В. СТАБНИКОВ и Д. А. ЯШИН

## ДИФФУЗИОННАЯ КАМЕРА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

Диффузионные камеры в последнее время вытесняют из обихода ядерных лабораторий камеры Вильсона, особенно когда приходится работать с пучками фотонов или заряженных частиц от ускорителей.

Продукты ядерных реакций, получающиеся при обстреле ядер фотонами или заряженными частицами с энергией до 100 Мэв, обычно получают с энергией не больше 10—15 Мэв с небольшим пробегом в камере атмосферного давления. При использовании магнитного поля с обычной напряженностью до 20000 эрст. радиусы кривизны следов очень велики и трудно определены как из-за малости стрелы прогиба следа, так и из-за влияния кулоновского рассеяния продуктов реакции (протонов, дейтронов или  $\alpha$ -частиц). Это обстоятельство затрудняет идентификацию частиц — продуктов реакции. В литературе описано много различных конструкций диффузионных камер (<sup>1,2</sup>), однако все эти камеры мало пригодны для анализа продуктов ядерных реакций малой энергии. В случае работы с  $\gamma$ -пучками в камерах атмосферного давления и выше получается дополнительное усложняющее обстоятельство: сильный фон, обусловленный «парными» электронами и позитронами. Уничтожение этого фона весьма существенно.

В нашей лаборатории построена диффузионная камера диаметром 30 см, при помощи которой возможно легко дискриминировать следы частиц, легко устранять «парный» фон и влияние кулоновского рассеяния, а также получать большой пробег заряженных частиц малой энергии. Оказывается, все это достигается главным образом уменьшением давления смеси пара и воздуха в камере и частично регулировкой подачи рабочего вещества в камеру.

Нам известна только одна работа, посвященная камере низкого давления, однако данные этой работы трудно использовать для поставленных нами целей (<sup>3</sup>). В нашей же камере подбором подходящего давления и регулировкой подачи пара в чувствительную область камеры оказывается возможным дискриминировать частицы различной ионизирующей способности. Нам кажется, что наш опыт может оказаться полезным и для других лабораторий.

На рис. 1 показана конструкция нашей камеры.

При давлении смеси метилового спирта и воздуха около 30 мм рт. ст. разность температур между низом и верхом камеры составляет  $46^\circ$  ( $-4^\circ$  сверху и  $-50^\circ$  внизу). Наблюдая размеры области обеднения паром вокруг следа (черная кайма около светлых следов на рис. 2), можно осуществить дискриминацию частиц по ионизации.

Для иллюстрации возможностей камеры низкого давления показаны следы от пар электронов и позитронов; на рис. 2 полученные при помощи камеры атмосферного давления и на рис. 3 при помощи камеры низкого давления.

На рис. 2 следы от пар четко вырисовывают форму пучка  $\gamma$ -лучей от синхротрона на 100 Мэв. Кроме того, на этом же снимке в центре видны светлые следы  $\alpha$ -частиц от препарата тория «В» с максимальной энергией 8,7 Мэв. Темные области вокруг светлых следов этих частиц — это области,



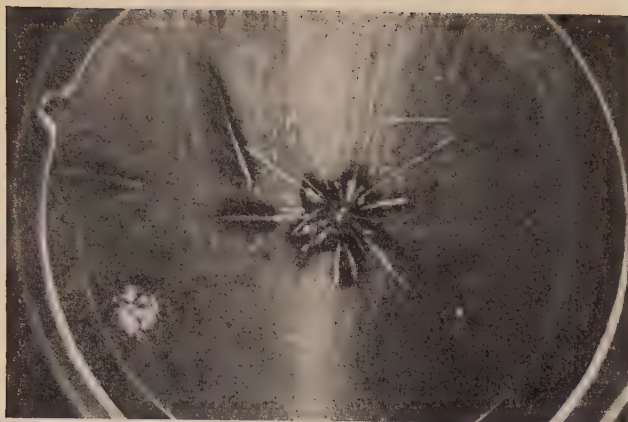


Рис. 2



Рис. 3

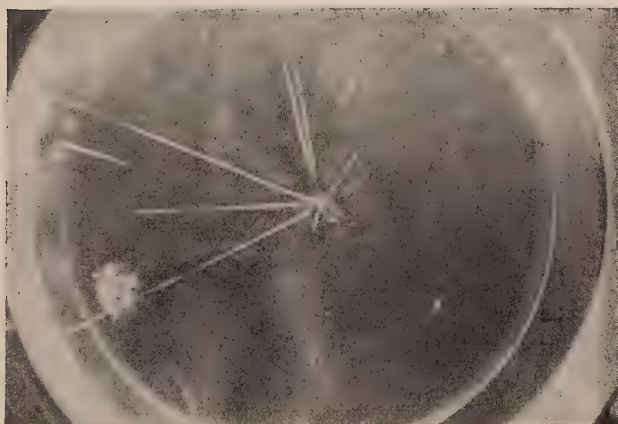


Рис. 4



обедненные парами метилового спирта, израсходованного на образование капель, составляющих след.

На этом же снимке видны более тонкие светлые следы фото-протонов без черной каймы, легко отличающиеся от следов  $\alpha$ -частиц.

На рис. 3 показаны следы, полученные при тех же условиях работы синхротрона при помощи камеры низкого давления (30 мм рт. ст.). Слабый фон пар еле заметен, и только в нижней части снимка, т. е. он практически

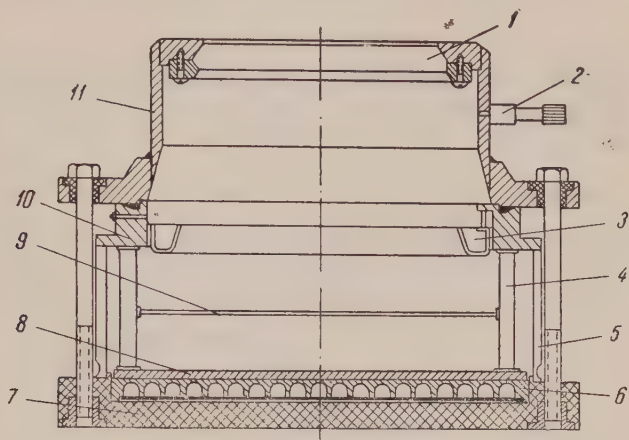


Рис. 1. 1 — верхнее стекло; 2 — вентиль; 3 — кольцевой лоток, наполненный метиловым спиртом, количество которого непрерывно пополняется при помощи небольшого электромагнитного поршневого насоса; 4 — боковое цилиндрическое стекло; 5 — кольцо из оргстекла для защиты от запотевания стеклянного цилиндра; 6 — холодильник — медная трубчатая спираль, через нее пропускается холодный азот, поступающий непосредственно из дьюара; расход азота 2 л в час; 7 — дно камеры, изготовленное из текстолита для уменьшения подвода тепла из окружающей среды; 8 — диск из красной меди для устранения температурных неоднородностей; 9 — кольцо для подачи очищающего электрического поля; 10 — промежуточное латунное кольцо с вводами для термодар; 11 — верхняя часть латунного корпуса камеры

отсутствует, но зато светлый след протона очень хорошо заметен почти через всю камеру без черной каймы.

На рис. 4 показан полученный при тех же условиях работы синхротрона, что и для случая рис. 3, снимок следов  $\alpha$ -частиц препарата тория «В» при достаточном поступлении спирта в камеру. Вокруг этих следов нет темной каймы. Длина следов значительно больше, чем в случае снимка, показанного на рис. 2; следы прямые, т. е. кулоновское рассеяние  $\alpha$ -частиц практически несущественно.

Приведенные данные показывают, что предлагаемая нами камера является надежным прибором для идентификации заряженных частиц — продуктов фотоядерных реакций и определения их импульсов при помещении камеры в магнитное поле. Следует отметить, что при низких давлениях следы очень быстро расплываются, что дает возможность увеличить число снимков (снимки можно делать через промежуток времени меньше 1 сек.). Глубина рабочей области в оптимальных случаях при давлении около 30 мм рт. ст. равняется 20 мм, при атмосферном давлении до 100 мм.

Ленинградский физико-технический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
20 VII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. К. Ляпидевский, Ю. А. Щербakov, ЖЭТФ, 27, 103 (1954).

<sup>2</sup> M. Snowden, Progress in Nuclear Physics, 3, London, 1953. <sup>3</sup> W. J. Choyke, C. E. Nielsen, Rev. Sci. Instr., 23, 307 (1952).

А. И. КУЗЬМИН, Г. В. СКРЫПИН, Г. В. ТЯНУТОВА и Ю. Г. ШАФЕР  
УНИКАЛЬНАЯ ВСПЫШКА ИНТЕНСИВНОСТИ КОСМИЧЕСКИХ  
ЛУЧЕ

(Представлено академиком Д. В. Скобелцыным 5 III 1956)

23 февраля 1956 г. в 3 часа 45 мин. по Гринвичу в г. Якутске ( $51^\circ$  геомагнитной с. ш.,  $129^\circ$  в. д., 101 м над уровнем моря) тремя автоматическими непрерывно действующими приборами зарегистрирована исключительно

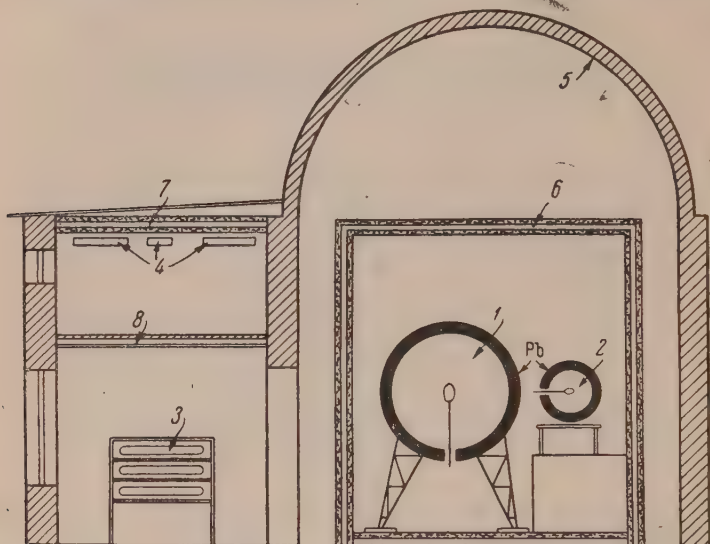


Рис. 1. Размещение и характеристики регистрирующей аппаратуры станции космических лучей Якутского филиала АН СССР. 1 — ионизационная камера АСК-1 с компенсацией среднего значения ионизационного от космических лучей, объемом 1000 л, наполненная аргоном до 10 атм., экранированная 12-сантиметровым слоем Рб. 2 — ионизационная камера С-2, аналогичная по типу АСК-1, объемом 20 л, наполненная аргоном до 50 атм., экранированная слоем Рб толщиной 12 см. 3 — счетчиковая установка скрещенных телескопов для регистрации жесткой компоненты 1 по вертикали и под углами  $30^\circ$  к вертикали с юга и с севера. 4 — две одинаковые счетчиковые установки для регистрации широких атмосферных ливней космических лучей с плотностью 25 частиц/м<sup>2</sup> (тройные совпадения) и 50 частиц/м<sup>2</sup> (шестерные совпадения). 5 — кирпичный свод толщиной 50 см (100 г/см<sup>2</sup>). 6 — перекрытие термостатной кабины (8 г/см<sup>2</sup>), 7 — перекрытие (2 г/см<sup>2</sup>), 8 — перекрытие (8 г/см<sup>2</sup>)

большая вспышка интенсивности жесткой компоненты космических лучей \*.

Ионизационными камерами АСК-1 и С-2 (расположение и характеристика аппаратуры приведены на рис. 1) отмечено внезапное увеличение  $I$  на

\* В последующем интенсивность жесткой компоненты космических лучей будет обозначаться  $I$ .



200% от ее среднего значения. При помощи скрещенных счетчиковых телескопов зарегистрировано возрастание  $I$  в вертикальном направлении также на 200% от ее среднесуточной величины, с севера и с юга (под углом  $30^\circ$  к вертикали), соответственно, на 165 и 190% (рис. 2 и 3).

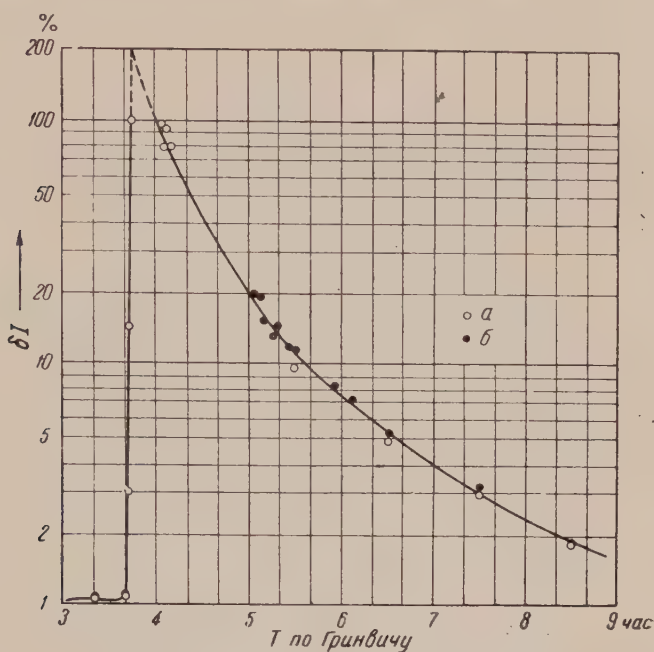


Рис. 2. Вспышка  $I$  23 II 1956 г. по данным регистрации ионизационными камерами С-2 (а) и АСК-1 (б)

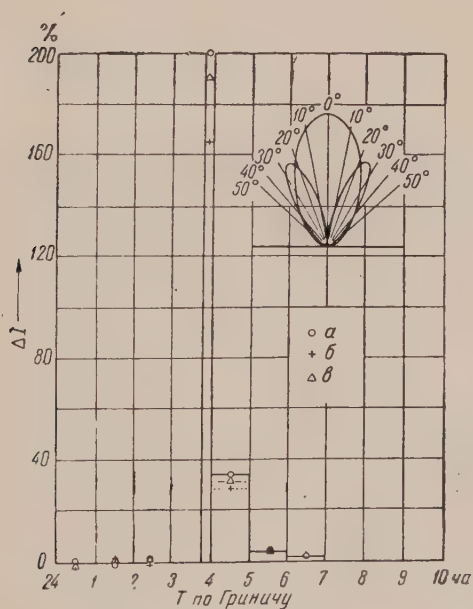


Рис. 3

Рис. 3. Вспышка  $I$  23 II 1956 г. по данным регистрации счетчиковой установкой скрещенных телескопов по вертикали (а) с севера (б) и с юга (в). Сверху приведена диаграмма направленности установки скрещенных телескопов

Две автоматические непрерывно действующие установки, регистрирующие широкие атмосферные ливни космических лучей с плотностью 25 и 50 частиц на  $1 \text{ м}^2$ , не отметили в период вспышки  $I$  увеличения частоты ливней.

Через 5 час. после вспышки колебания глобальной  $I$  постепенно уменьшились до величины обычных вариаций, наблюдаемых в Якутске в этот период. Спад  $I$ , измеряемый счетчиковыми телескопами, проходил более круто.

В момент вспышки и в течение последующих 24 час. состояние земного магнитного поля было спокойным, отмечались лишь редкие пульсации  $H$ -составляющей. Атмосферное давление в г. Якутске 23 II и 24 II почти не изменялось. Метеорологическое радиозондирование атмосферы над Якутском показало внезапное потепление воздуха на  $10^\circ$  в слое давления 50 миллибар.

23 февраля в 4 часа по Гринвичу (13 час. по якутскому местному декретному времени) ионосферная станция, установленная в лаборатории космических лучей Якутского филиала АН СССР, отметила полное поглощение радиоволн в диапазоне 2—7 мегациклов (при вертикальном зондировании). Таким образом, вспышка  $I$  сопровождалась на освещенной Солнцем стороне Земли значительным эффектом Деллинджера, вызвавшим в этот период прекращение радиосвязи по всей территории Якутской АССР.

Такое сильное ионосферное возмущение обязано небывалому по интенсивности хромосферному взрыву на Солнце, максимальному из всех ранее зарегистрированных подобных четырех вспышек солнечной активности, сопровождавшихся увеличением  $I$  — 28 II и 7 III 1942 г., 25 VII 1946 г. и 19 XI 1949 г. (<sup>1</sup>).

Увеличение  $I$  на 200% по вертикали и значительный приток космического излучения с юга, а также анализ других экспериментальных данных показывают, что вспышка  $I$  вызвана частицами солнечного происхождения с энергией  $10^9$  —  $10^{10}$  эв.

Выражаем благодарность члену-корреспонденту АН СССР проф. С. Н. Вернову за постоянную помощь и интерес, проявленный им к настоящей работе.

Якутский филиал  
Академии наук СССР

Поступило  
5 III 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. Д. Красильников, А. И. Кузьмин, Ю. Г. Шафер, Тр. Якутск. филиала АН СССР, сер. физ., в. 1, 42 (1955).

С. В. ТЯБЛИКОВ и А. Ц. АМАТУНИ

# ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА В МЕТОДЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 14 XII 1955)

Рассматривается антиферромагнетик, магнитоактивные ионы которого расположены слоями, причем так, что магнитные моменты ионов, расположенных в одном и том же слое, параллельны друг другу и антипараллельны магнитным моментам ионов, лежащих в соседних слоях. Такое расположение магнитных моментов, впервые предложенное Л. Д. Ландау<sup>(1)</sup>, обнаруживается при нейтронографических исследованиях последних лет, если кристаллическую структуру антиферромагнетика рассматривать с точки зрения плотнейшей упаковки.

Предполагая, что на каждый магнитоактивный ион приходится по одному  $s$ -электрону, эквивалентный гамильтониан системы электронов может быть записан в форме

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & -\frac{1}{2} \sum_{(f_1 f_2)} J(f_1 f_2) \hat{S}_{f_1} \cdot \hat{S}_{f_2} - \frac{1}{2} \sum_{(g_1 g_2)} J(g_1 g_2) \hat{S}_{g_1} \cdot \hat{S}_{g_2} - \sum_{(fg)} J(fg) \hat{S}_f \hat{S}_g - \\ & - \sum_{(f\alpha)} \mu_\alpha H_A^\alpha \hat{S}_f^\alpha + \sum_{(g,\alpha)} \mu_\alpha H_A^\alpha \hat{S}_g^\alpha - \sum_{(f,\alpha)} \mu_\alpha H^\alpha \hat{S}_f^\alpha - \sum_{(g,\alpha)} \mu_\alpha H^\alpha \hat{S}_g^\alpha. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь индексом  $f$  перенумерованы магнитоактивные ионы, лежащие в четных слоях, индексом  $g$  — в нечетных;  $\alpha = x, y, z$ ;  $J(f_1 f_2) > 0$ ,  $J(g_1 g_2) > 0$  и  $J(fg) < 0$  — «обменные» интегралы\*;  $H^\alpha$  — компонента внешнего магнитного поля;  $H_A^\alpha$  — компонента феноменологически введенного «поля анизотропии» (аналогичный учет анизотропии проведен, например, в работе Зимана<sup>(2)</sup>). При этом предполагается осуществление неравенства  $\mu_\alpha H_A^\alpha \ll \ll \frac{1}{N} \sum_{(fg)} J(fg)$ , где  $N$  — полное число магнитных ионов в четных (нечетных) слоях.

Основной энергетический уровень  $E_0$  оператора (1), следуя методу элементарных возбуждений<sup>(3,4)</sup>, находится по квазиклассической схеме как минимум выражения (1), в котором операторы спинов  $\hat{S}_f^\alpha$  и  $\hat{S}_g^\alpha$  заменены на классические векторы  $\vec{\sigma}_f^\alpha$  и  $\vec{\sigma}_g^\alpha$  при дополнительном условии нормировки  $\vec{\sigma}_f^2 = 1$ ,  $\vec{\sigma}_g^2 = 1$ . Как известно, определение таким образом основного состояния  $E_0$  совпадает с определением его из вариационного принципа в методе Фока<sup>(3,4)</sup>.

Рассмотрим для конкретности случай, когда поле  $H_A$  направлено по оси  $Oz$ , причем за направление этой оси выберем направление ориентировки средних магнитных моментов ионов в отсутствие внешнего поля.

\*  $J(fg)$  может быть интегралом косвенного обмена.

Будем считать, что значения векторов  $\vec{\sigma}_f$  одинаковы для всех ионов и равны  $\vec{\sigma}_1$  (аналогично,  $\vec{\sigma}_g = \vec{\sigma}_2$ ).

В случае внешнего поля  $H$ , параллельного оси анизотропии  $Oz$ , имеем следующие решения задачи на условный минимум основного состояния.

Случай  $0 \leq \mu_{\parallel} H \leq (2\mu_{\parallel} H_A J)^{1/2}$  — «слабых» внешних полей:

$$\frac{1}{N} E_0 = -\frac{1}{2} (\bar{J}_{11} + \bar{J}_{22} - 2\bar{J}_{12}) - 2\mu_{\parallel} H_A, \quad (2)$$

$$\sigma_1^z = 1; \quad \sigma_2^z = -1; \quad \sigma_1^x = \sigma_2^x = \sigma_1^y = \sigma_2^y = 0. \quad (3)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\sum_{(f_1 f_2)} J(f_1 f_2) = N\bar{J}_{11}; \quad \sum_{(g_1 g_2)} J(g_1 g_2) = N\bar{J}_{22}; \quad \sum_{(fg)} J(fg) = N\bar{J}_{12}; \quad \bar{J} = |\bar{J}_{12}|. \quad (4)$$

Случай «промежуточных» внешних полей  $(2\mu_{\parallel} H_A J)^{1/2} \leq \mu_{\parallel} H \leq 2J$ :

$$\sigma_1^{x,y} = -\frac{H - H_A}{H + H_A} \sigma_2^{x,y}; \quad \sigma_{1,2}^z = -\frac{\mu_{\parallel} (H \mp H_A)}{2\bar{J}_{12}} \mp \frac{2HH_A \bar{J}_{12}}{(H^2 - H_A^2)(H + H_A)}; \quad (5)$$

$$\frac{1}{N} E_0 = -\frac{1}{2} (\bar{J}_{11} + \bar{J}_{22} - 2\bar{J}_{12}) + \frac{2H_A^2 \bar{J}_{12}}{(H^2 - H_A^2)} + \frac{\mu_{\parallel}^2 (H^2 - H_A^2)}{2\bar{J}_{12}}. \quad (6)$$

Случай «сильных» внешних полей  $\mu_{\parallel} H \geq 2J$ :

$$\sigma_{1,2}^z = 1; \quad \sigma_{1,2}^{x,y} = 0; \quad (7)$$

$$\frac{1}{N} E_0 = -\frac{1}{2} (\bar{J}_{11} + \bar{J}_{22} - 2\bar{J}_{12}) - 2\bar{J}_{12} - 2\mu_{\parallel} H. \quad (8)$$

Если внешнее магнитное поле  $H$  перпендикулярно оси анизотропии (направлено, скажем, вдоль оси  $Ox$ ) и не очень велико:  $\mu_{\perp} H \ll 2J^*$ , то для основного состояния будем иметь:

$$\sigma_1^x = \sigma_2^x \approx -\frac{\mu_{\perp} H}{2\bar{J}_{12}}; \quad \sigma_1^z = -\sigma_2^z \approx 1 - \frac{\mu_{\perp}^2 H^2}{8\bar{J}_{12}^2}; \quad (9)$$

$$\frac{1}{N} E_0 \approx -\frac{1}{2} (\bar{J}_{11} + \bar{J}_{22} - 2\bar{J}_{12}) - 2\mu_{\perp} H_A + \frac{\mu_{\perp}^2 H^2}{2\bar{J}_{12}}.$$

Определяя намагниченность антиферромагнетика в основном состоянии по формуле

$$M^0 = -\frac{\partial E_0}{\partial H}, \quad (10)$$

получим:

\* Если  $\mu H \gg 2J$ , решение дается формулой (8).



$$M_{||}^0 = 0$$

$$\text{при } 0 \leq \mu_{||} H_{||} \leq (2\mu_{||} H_A J)^{1/2} \equiv \mu_{||} H_n; \quad (11)$$

$$M_{||}^0 = \frac{N\mu_{||}^2}{J} H_{||} \left[ 1 - \left( \frac{H_n}{H_{||}} \right)^4 \right]$$

$$\text{при } H_n \leq H_{||} \leq \frac{2J}{\mu_{||}}; \quad (12)$$

$$M_{\perp}^0 \approx \frac{N\mu_{\perp}^2}{J} H_{\perp}$$

$$\text{при } 0 \leq \mu_{\perp} H_{\perp} < 2J. \quad (13)$$

Эти выражения для параллельной и перпендикулярной намагниченности находятся в удовлетворительном согласии с опытами ван-ден-Хандела, Гюисмана и Поулиса <sup>(5)</sup> по измерению зависимости намагниченности монокристаллов  $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  от поля  $H$  при  $1,59^\circ\text{K}$ . Теоретические кривые (11)—(13) близко передают экспериментальные зависимости <sup>(5)</sup>, фиг. 2), если из порогового значения поля  $H_n = 6500$  эрст., указанного в <sup>(5)</sup>, и из тангенса угла наклона прямой  $M_{\perp}^0(H)$ , равного  $N\mu_{\perp}^2/J = 1,52 \cdot 10^{-4}$ , определить константы  $J \approx 2,5 \cdot 10^{-15}$  эрг и  $H_A \approx 82$  эрст., положив  $\mu_{\perp} = 1,01 \mu_B$ ,  $\mu_{||} = 1,09 \mu_B$  <sup>(6)</sup> и  $N \approx 4,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ .

Как видно из рис. 1, при  $H_n = 5000$  эрст. имеет место лучшее совпадение рассчитанных формул с опытом.

Далее, если поле  $H$  составляет произвольный угол  $\theta$  с осью анизотропии, то нетрудно из (11)—(13) получить зависимость намагниченности

$M^0 = \{(M_{||}^0)^2 + (M_{\perp}^0)^2\}^{1/2}$  от поля  $H$  и угла  $\theta$ . Именно, представляют-ся два случая:

1)  $\mu_{||} H \leq (2\mu_{||} H_A J)^{1/2}$ , т. е.  $H \leq H_n$ ; при этом  $M_{||}^0 = 0$  по (11) и

$$M^0 = M_{\perp}^0 = \frac{N\mu_{\perp}^2}{J} H_{\perp} = \frac{N\mu_{\perp}^2}{J} H \sin \theta \quad (14)$$

при любом угле  $\theta$ .

2)  $\mu_{||} H \geq (2\mu_{||} H_A J)^{1/2}$ , т. е.  $H \geq H_n$ . Определим некоторый критический угол  $\theta_{кр}$  по формуле

$$\cos \theta_{кр} = \frac{(2\mu_{||} H_A J)^{1/2}}{\mu_{||} H} = \frac{H_n}{H}, \quad 0 \leq \theta_{кр} \leq \frac{\pi}{2}. \quad (15)$$

Имеем теперь из (11)—(13):

а) при  $\theta \geq \theta_{кр}$

$$M^0 = M_{\perp}^0 = \frac{N\mu_{\perp}^2}{J} H \sin \theta; \quad (16)$$

б) при  $0 \leq |\theta| \leq \theta_{кр} < \frac{\pi}{2}$

$$M^0 = \frac{N\mu_{||}^2}{J} H \left\{ 1 - \left[ 1 - \left( \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{||}} \right)^4 \right] \sin^2 \theta - \frac{2}{\cos^2 \theta} \left( \frac{H_n}{H} \right)^4 + \frac{1}{\cos^3 \theta} \left( \frac{H_n}{H} \right)^6 \right\}^{1/2}. \quad (17)$$

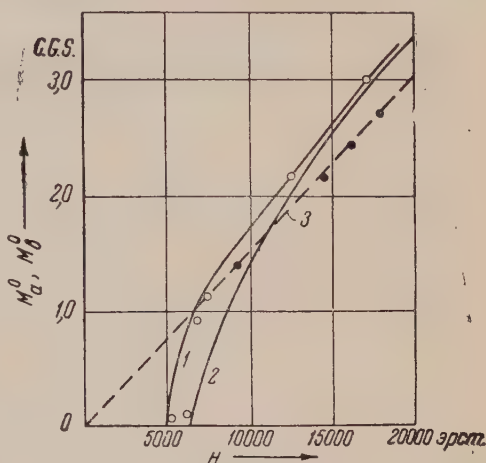


Рис. 1. 1 —  $M_{||}^0 = M_a^0(H)$ ,  $H_n = 5000$  эрст.; 2 —  $M_{||}^0 = M_a^0(H)$ ,  $H_n = 6500$  эрст.; 3 —  $M_{\perp}^0 = M_b^0(H)$ ,  $\mu_a = 1,09 \mu_B$ ,  $\mu_b = 1,01 \mu_B$ . Точки — соответствующие экспериментальные данные при  $T = 1,59^\circ\text{K}$

Выражения (14)—(17) качественно неплохо совпадают с опытом <sup>(5)</sup>; нужно отметить при этом, что измерения в <sup>(5)</sup> проводились при 2,1 °К, формулы же (14)—(17) верны, строго говоря, при  $T \simeq 0^\circ\text{К}$ .

Получающееся совпадение теоретических и опытных результатов говорит о правильности определения основного состояния в методе элементарных возбуждений. В расчетах по методам Хольштейна — Примакова или Крамерса — Геллера <sup>(6)</sup> за основное берется состояние, определяемое формулой (3), которое, как мы видели, является наинизшим лишь в слабых внешних полях  $H \leq H_n$ . Это приводит, в частности, в тому, что параллельная магнитная восприимчивость всегда стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$ . Нетрудно видеть, однако, из (12) что  $\chi_{||} \neq 0$  при  $T = 0$  и  $H > H_n$ , что согласуется с опытами Поулиса и Гардемана <sup>(7)</sup>.

Отметим, что результаты, близкие к приведенным выше, были получены Неелем <sup>(8)</sup>, Гортером и Хаантьес <sup>(9)</sup> и Нагамия <sup>(6)</sup> из феноменологического рассмотрения и К. Б. Власовым <sup>(10)</sup> при расчете методом энергетических центров тяжести.

В данной работе приведены результаты нулевого приближения метода элементарных возбуждений (приближенного вторичного квантования).

Авторы пользуются случаем выразить признательность Д. Н. Зубареву за обсуждение работы.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
15 XI 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Д. Ландау, Phys. Zs. Sowjetunion, 4, 675 (1933). <sup>2</sup> J. M. Ziman, Proc. Phys. Soc., A65, 541 (1952). <sup>3</sup> Н. Н. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, Київ, 1949. <sup>4</sup> Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, ЖЭТФ, 19, 251, 256 (1949). <sup>5</sup> J. Van den Handel, H. M. Gijsman, N. J. Poulis, Physica, 18, 862 (1952). <sup>6</sup> T. Nagamija, K. Yosida, R. Kubo, Adv. in Phys., 4, 1 (1955). <sup>7</sup> N. J. Poulis, G. E. G. Hardeman, Physica, 18, 315 (1952). <sup>8</sup> L. Neel, Ann. de Phys., 5, 232 (1936). <sup>9</sup> C. J. Gorter, J. Haantjes, Physica, 18, 285 (1952). <sup>10</sup> К. Б. Власов, Изв. АН СССР, сер. физ., 18, 339 (1954).

А. А. ЮЗЕФОВИЧ, Д. Н. МИРШАНОВ и Ю. А. ДУНАЕВ

**ВИЗУАЛИЗАЦИЯ АЭРОДИНАМИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ОБТЕКАНИЯ  
ОСЕСИММЕТРИЧНЫХ ТЕЛ ПРИ ПОМОЩИ ПЛОСКОГО СЛОЯ  
ЦВЕТНОГО ГАЗА**

*(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 17 XI 1955)*

Для исследования распределения плотности в сжимаемых потоках существует много способов фотографирования картин обтекания. Все эти способы имеют свои преимущества и ни один из них не может быть полностью заменен другим. Однако большинство существующих методов в их обычном виде непригодно для количественных оценок распределения плотности в газовом потоке, обтекающем тело вращения. Наиболее точные измерения плотности потока вокруг осесимметричного тела дает интерферометрический метод, но и здесь для получения картины распределения плотности в плоскости симметрии потока необходимо проделать весьма сложную и трудоемкую математическую обработку объемной картины обтекания.

В связи с этим нами сделана попытка видоизменить так называемый «метод поглощения» (метод, использующий поглощение газом ультрафиолетовых, мягких рентгеновских лучей и электронов) с тем, чтобы, пользуясь видимой частью спектра, получить фотографию не объемной картины течения, а визуализацию только тонкого газового слоя, лежащего в главной плоскости симметрии потока. Для этого необходимо поместить тонкий невозмущенный слой цветного газа в объеме прозрачного газа, а фотографирование цветного слоя проводить в рассеянном свете (на фоне равномерно освещенного матового стекла). Эти условия дадут возможность наблюдать за изменением плотности только в цветном слое газа, тогда как соответствующие изменения плотности в прозрачном газе фиксироваться не будут. Введение такого подкрашенного слоя при соответствующем подборе газов (близкие молекулярные веса,  $\epsilon_p/\epsilon_v$ , температуры и давления) не должно резко нарушать общую картину обтекания, и цветной слой отобразит картину сверхзвукового течения только в одной плоскости—в плоскости симметрии.

В качестве цветного газа нами были взяты пары брома, а прозрачной средой служил один из фреонов. Для введения цветного слоя в прозрачную среду служила тонкостенная коробка прямоугольного сечения ( $3 \times 80$  мм), расположенная в плоскости пролета тела. Коробка заполнялась парами брома. Затем она плавно надвигалась на неподвижный поршень, и из нее как бы «выдавливался» слой паров брома толщиной 2—3 мм.

При равномерном движении полой коробки нам удавалось получить достаточно равномерный по толщине и плотности слой. Благодаря почти полному отсутствию термо- и бародиффузии цветной слой газа сохраняет свою рабочую форму вполне достаточное время для производства снимка.

Картины обтекания осесимметричного тела (скорость порядка 300 м/сек), летящего в плоскости цветного слоя, представлены на рис. 1 и 2. На рис. 1 хорошо видно увеличение плотности непосредственно за скачком уплотнения, затем постепенное понижение ее. Видны «донный вакуум», хвостовая волна.

По невозмущенным частям цветного слоя можно судить о его равномерности. На рис. 2 хорошо видно расстояние ударной волны от носика тела.

Такого рода фотографии могут быть профотометрированы, однако полученные непосредственно из микрофотограмм количественные данные о распределении плотности в потоке должны быть откорректированы после анализа физических условий, при которых получен данный снимок.

Ленинградский физико-технический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
14 XI 1955



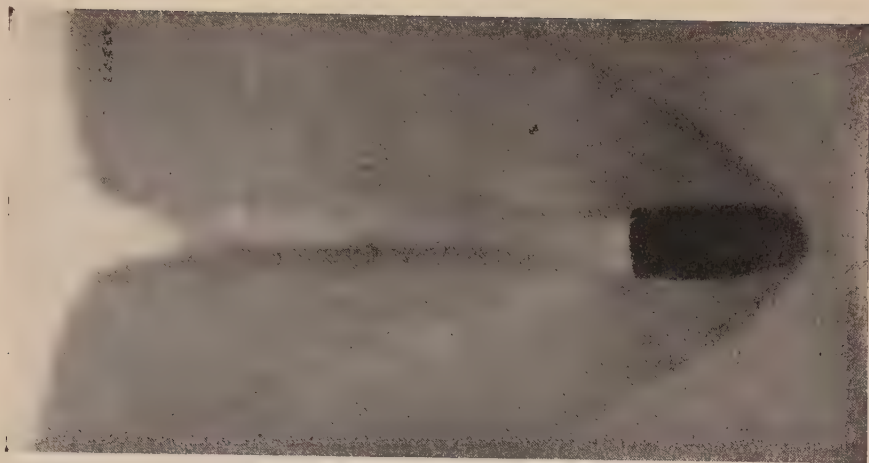


Рис. 1

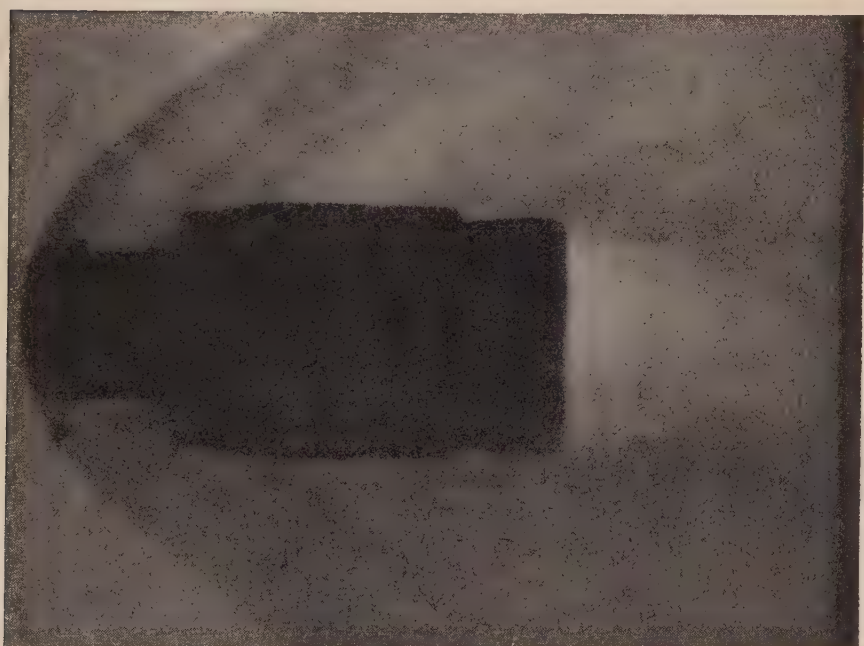


Рис. 2



А. П. ЛИСИЦЫН и А. В. ФОТИЕВ

# ОБЪЕМНЫЙ ВЕС СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ БЕРИНГОВА МОРЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 24 XI 1955)

Изучение объемного веса современных морских отложений, помимо самостоятельного значения в качестве характерного показателя условий осадкообразования и вещественного состава осадков, важно также и как основа для многих пересчетов. В частности, данные по объемному весу необходимы для вычислений по методу абсолютных масс<sup>(1)</sup>, для перехода от весовых концентраций грубообломочного материала в осадках к процентному выражению и др. До настоящего времени фактический материал по определениям объемного веса современных морских отложений очень скуден. Для осадков Берингова моря определения объемного веса вообще отсутствовали.

В 1950—1954 гг. в западной части Берингова моря Институтом океанологии АН СССР на экспедиционном судне «Витязь» были проведены обширные сборы проб современных осадков; часть проб была использована для определения объемного веса. Методика определений объемного веса сухих и влажных осадков была принята стандартная с парафинированием образцов<sup>(2)</sup>. Всего было выполнено 38 определений.

Исследовались осадки различного вещественного и гранулометрического состава. По гранулометрическому составу охвачен диапазон осадков от глинистых и алевритово-глинистых илов до гравия. По вещественному составу изученные мелкоалевритовые и алевритово-глинистые илы относятся к диатомовым (более 30%  $\text{SiO}_{2\text{аут}}$ ) и слабо диатомовым (10—30%  $\text{SiO}_{2\text{аут}}$ ), а частично также к терригенным илам. Крупные алевриты в основном состоят из терригенного обломочного материала; некоторые их разности обогащены железом. Все определения относятся к поверхностному слою осадков (горизонт 0—3 см).

Полученные значения объемного веса сухих и влажных осадков испытывают колебания в широких пределах (см. табл. 1).

Таблица 1

Объемный вес сухих и влажных проб осадков Берингова моря (в г/см<sup>3</sup>)  
по гранулометрическим типам

Тип осадков	Сухие пробы			Влажные пробы		
	число анали- зов	пределы колебаний	средн.	число анали- зов	пределы колебаний	средн.
Глинистые илы . . . . .	3	0,70—0,86	0,77	3	1,24—1,42	1,30
Алевритово-глинистые илы	7	0,71—1,06	0,84	6	1,20—1,61	1,31
Мелкоалевритовые илы . .	1	1,20	1,20	2	1,32—1,34	1,33
Крупные алевриты . . . .	16	1,03—1,75	1,35	19	1,39—2,15	1,58
Мелкие пески . . . . .	4	1,60—1,98	1,76	5	1,70—1,99	1,89
Гравий . . . . .	2	1,80—1,95	1,87	2	1,87—2,10	1,99

Объемный вес осадков естественной влажности испытывает колебания в значительных пределах в связи с гранулометрическим и вещественным

составом. Минимальное значение объемного веса приходится на диатомовые илы глубоководных котловин Берингова моря ( $1,20 \text{ г/см}^3$ ), максимальное определено для черных прибрежных песков ( $1,99 \text{ г/см}^3$ ) и для гравия ( $2,10 \text{ г/см}^3$ ).

Средние значения объемного веса натуральных влажных проб закономерно возрастают от 1,30 до 1,99 с увеличением крупности частиц. Наряду



Рис. 1. Зависимость объемного веса влажных (1) и сухих (2) проб осадков Берингова моря от медианного диаметра.

с четкой зависимостью объемного веса влажных осадков от гранулометрического состава прослеживается также и довольно широкий разброс значений для осадков с одинаковой крупностью зерен. Так, для 19 проб крупных алевритов наблюдались колебания объемного веса от 1,39 до 2,15. Исследование вещественного состава этих осадков показывает, что эти изменения связаны с особенностями их минералогического и химического состава. На ряде участков близ берегов, а также во внешних частях материкового склона крупные алевриты содержат до 30—40% тяжелой фракции (удельный вес больше 2,70), состоящей в основном из магнетита с удельным весом 5,20. Столь значительное содержание тяжелых минералов в осадках приводит к существенному увеличению их объемного веса относительно среднего. Высокое содержание тяжелых минералов в осадках связано с процессами естественного шлихования осадков на материковой отмели и на материковом склоне. Попадание пеллового материала в тонкие илстые осадки глубоководных котловин Берингова моря, а также в алевритовые осадки подводного

хребта Ширшова, разделяющего глубоководную часть Берингова моря на две котловины, также приводит к возрастанию их объемного веса. Влияние биогенного материала сказывается не только на тонких диатомовых и слабо диатомовых илах, но и на более грубых осадках, содержащих остатки раковин, кремнистых губок, построек усонагих рачков, мшанок, кораллов и др. В связи со сложностью состава осадков Берингова моря, в формировании которых перекрывается влияние терригенных, биогенных и вулканогенных процессов, некоторый разброс цифровых значений объемного веса осадков даже одинакового гранулометрического состава вполне естественен.

Зависимость объемного веса влажных и сухих осадков от их гранулометрического состава графически представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, для влажных осадков значения объемного веса довольно четко укладываются в одну линию, для сухих отклонения от средних значений значительно больше, и приведенная кривая может рассматриваться как ориентировочная.

Резкое изменение объемного веса в связи с гранулометрическим составом имеет место для влажных осадков на границе песчаной и алевритовой фракций, что соответствует изменению других физических свойств и вещественного состава осадков Берингова моря в этом диапазоне. Для сравнения укажем, что значения объемного веса осадков натуральной влажности для северного и южного Каспия колеблются в пределах от  $1,15—1,18 \text{ г/см}^3$  до  $1,93—1,97 \text{ г/см}^3$  (3), т. е. близки к наблюдавшимся в Беринговом море.

Распределение значений объемного веса осадков натуральной влажности по площади дна моря показано на рис. 2. Общая картина этого распределе-



ния в наиболее существенных чертах соответствует распределению различных типов донных осадков. В глубоководных котловинах Берингова моря,

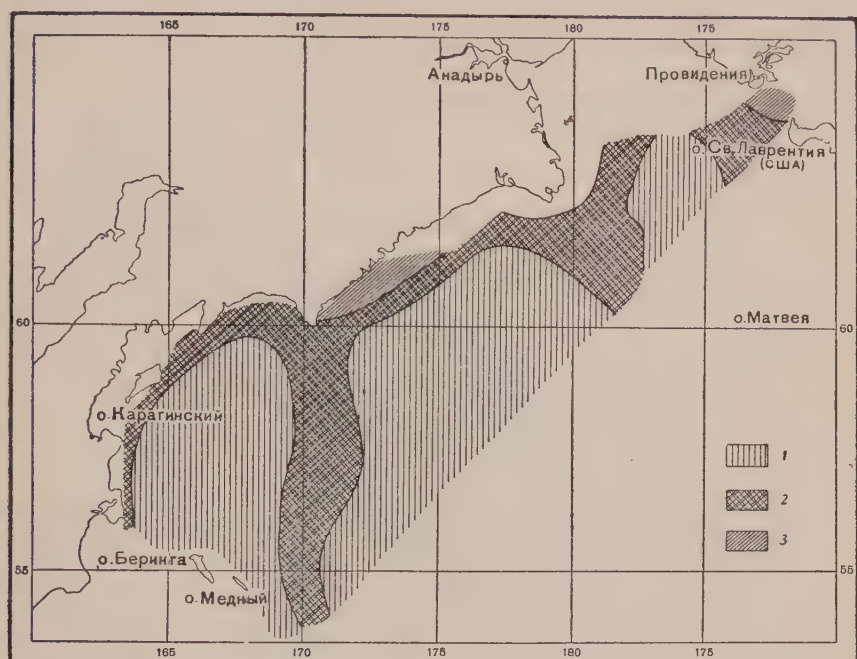


Рис. 2. Распределение объемного веса осадков естественной влажности для западной части Берингова моря. 1 — от 1,2 до 1,4 г/см<sup>3</sup>; 2 — от 1,4 до 1,8 г/см<sup>3</sup>; 3 — от 1,8 до 2,0 г/см<sup>3</sup>

а также во внешней части Анадырского залива распространены осадки с объемным весом от 1,2 до 1,4 г/см<sup>3</sup>. Большая часть шельфа занята осадками с объемным весом от 1,4 до 1,8 г/см<sup>3</sup> и лишь на отдельных участках — от 1,8 до 2 г/см<sup>3</sup>.

Объемный вес сухих осадков может быть также определен, исходя из данных по объемному весу влажных проб и значений их влажности <sup>(2)</sup>. Сведения по влажности осадков Берингова моря опубликованы ранее <sup>(4)</sup>. Цифры, полученные по формуле, несколько отличаются от фактически наблюдаемых: Среди сухих проб минимальный объемный вес 0,70 г/см<sup>3</sup> определен для глинистого диатомового ила из центральной части Берингова моря. Такие пробы осадков настолько легки, что, будучи помещены в воду, всплывают. Это свойство диатомовых илов связано с легкостью составляющих их панцирей диатомовых водорослей. В Охотском море объемный вес диатомовых илов в ряде случаев еще ниже — до 0,40 г/см<sup>3</sup>. Содержание SiO<sub>2</sub>аморфн в них достигает 40—50% <sup>(5)</sup>, т. е. выше, чем в Беринговом море. Уменьшение объемного веса сухих биогенных кремнистых осадков Берингова и Охотского морей идет параллельно с ростом содержания в них аморфного

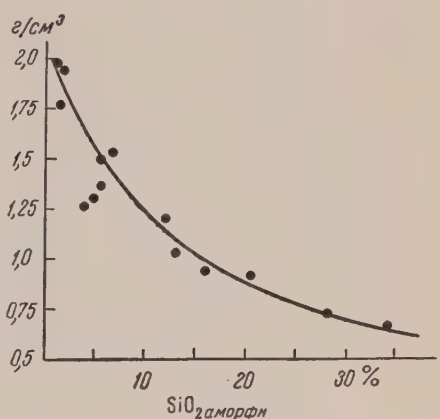


Рис. 3. Зависимость объемного веса сухих проб осадков Берингова моря от содержания SiO<sub>2</sub> аморфн

кремнезема. Для сухих проб осадков Берингова моря эта зависимость приведена на рис. 3.

Терригенные осадки аналогичного гранулометрического состава из Анадырского залива имеют объемный вес порядка  $0,95\text{--}1,0\text{ г/см}^3$ . Картина распределения объемного веса сухих осадков по площади дна Берингова

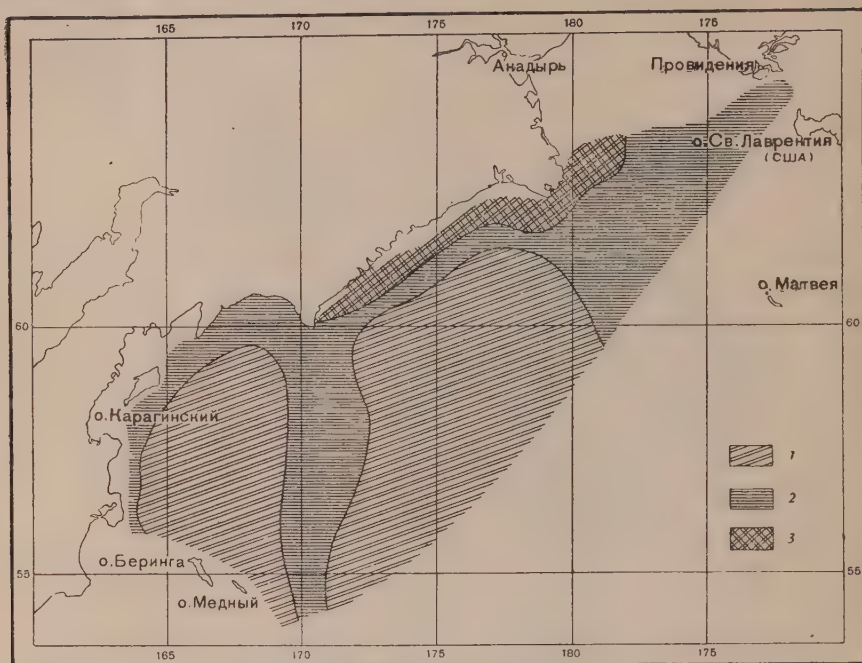


Рис. 4. Распределение объемного веса сухих проб осадков для западной части Берингова моря. 1 — от  $0,7$  до  $1,0\text{ г/см}^3$ ; 2 — от  $1,0$  до  $1,5\text{ г/см}^3$ ; 3 — от  $1,5$  до  $2,0\text{ г/см}^3$

моря для горизонта  $0\text{--}3\text{ см}$  (см. рис. 4) близка к описанной для осадков естественной влажности. Некоторые отличия наблюдаются лишь в прибрежных частях моря и в Анадырском заливе.

Осадки глубоководных котловин имеют объемный вес меньше  $1\text{ г/см}^3$  ( $0,7\text{--}1\text{ г/см}^3$ ); мелководные осадки, а также осадки подводного хребта Ширшова — объемный вес от  $1$  до  $1,5\text{ г/см}^3$ , а в отдельных прибрежных участках даже до  $2,0\text{ г/см}^3$ .

Так же как и для осадков естественной влажности, объемный вес сухих осадков находится в тесной связи с их гранулометрическим и вещественным составом (табл. 1, рис. 1). Диатомовые и глинисто-диатомовые илы выделяются по низкому объемному весу, обогащенные тяжелыми минералами прибрежные пески и алевриты — по весьма высокому объемному весу.

Поступило  
31 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. М. Страхов и др., Образование осадков в современных водоемах, М., 1954.  
<sup>2</sup> А. М. Васильев, Основы современной методики и техники лабораторных определений физических свойств грунтов, М., 1949. <sup>3</sup> С. В. Бруевич, Е. Г. Виноградова, Гидрохимические материалы, 13, 1947. <sup>4</sup> А. П. Лисицын, ДАН, 107, № 3 (1956). <sup>5</sup> П. Л. Безруков, ДАН, 103, № 3 (1955).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР А. М. САМАРИН и Д. Я. СВЕТ

О МОДУЛЯЦИОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ РАСПЛАВЛЕННЫХ  
МЕТАЛЛОВ

1. Важной проблемой при радиационных методах пирометрии жидкого металла является определение значений коэффициентов лучеиспускания, необходимых для перехода к истинным температурам.

Применявшаяся до сих пор методика предварительного измерения лучеиспускательной способности жидкого металла, основанная на сравнении излучения исследуемой поверхности с излучением черного тела<sup>(1,2)</sup>, связана со значительными техническими трудностями осуществления оболочки последнего при высоких температурах.

Определение лучеиспускательной способности  $E_\lambda$  по величине коэффициента отражения  $\rho_\lambda$  считалось мало реальным вследствие искажающего действия собственного температурного излучения поверхности. Однако применением предварительной модуляции падающего потока радиации от вспомогательного источника влияние самоизлучения исследуемой поверхности при измерении коэффициента отражения может быть исключено.

Выделение модулированного потока отраженной радиации при помощи резонансного усилителя фототоков, настроенного на частоту модуляции, практически возможно при любой интенсивности потока самоизлучения.

2. Принципиальная схема экспериментальной установки\* для модуляционной рефлектометрии зеркала расплавленного металла изображена на рис. 1.

Здесь при помощи передвижных зеркал  $Z'$ ,  $Z''$  на фотоэлемент  $\Phi$  через обтюратор  $D_2$  со встроенными светофильтрами  $C\phi_1$  и  $C\phi_2$  попеременно падает то модулированный при помощи обтюратора  $D_1$  поток радиации от вспомогательного источника излучения (лампы накаливания)  $TЛ$ , отраженный зеркалом  $OЗ$ , то суммарный поток радиации собственного температурного излучения поверхности  $S$  расплавленного металла  $M$ , заключенного в тигель\*\* индукционной печи  $B$  и отраженного  $S$ , модулированного потока радиации от  $TЛ$ .

Для стабилизации спектральной характеристики используемый сурьмяно-цезиевый фотоэлемент помещен в термостат. Модуляция потока излучения от  $TЛ$  производилась с частотой 1000 гц.

Усилитель фототоков  $У$ , настроенный на частоту модуляции, снабжен калиброванным аттенуатором. Переменная составляющая в виде цугов синусоидальных напряжений с амплитудами, пропорциональными, соответственно, величине падающего или отраженного (в зависимости от положения зеркал  $Z'$  и  $Z''$ ) потоков излучения, регистрировались шлейфовым осциллографом  $Ш$ .

\* В налаживании установки и проведении исследований принимали участие С. П. Нарышкин и В. А. Гришин.

\*\* Тигель, механически не связанный с индуктором, устанавливался на амортизированной массивной плите.



Металл	Т-ра в °С	Красная область спектра $\lambda_{эфф} \approx 0,65 \mu$		Синяя область спектра $\lambda_{эфф} 0,45 \approx \mu$	
		модуляц. рефлектометр	лит. данные	модуляц. рефлектометр	лит. данные
Ртуть	18	$\rho_\lambda = 0,76$	$\rho_\lambda = 0,78^{(3)}$	$\rho_\lambda = 0,75$	$\rho_\lambda = 0,77^{(3)}$
Серебро*	1100÷1200	$\rho_\lambda = 0,88 \pm 0,98$	$\rho_\lambda = 0,93 \pm 0,96^{(4-6)}$	$\rho_\lambda = 0,84 \pm 0,96$	—
Чугун	1350÷1450	$\bar{E}_\lambda = 0,07$ $\rho_\lambda = 0,59 \pm 0,67$ $\bar{E}_\lambda = 0,37$	$\bar{E}_\lambda = 0,35 \pm 0,4^{(4-6)}$	$\bar{E}_\lambda = 0,1$ $\rho_\lambda = 0,52 \pm 0,59$ $\bar{E}_\lambda = 0,44$	—

\* Серебро содержало некоторое количество примесей, загрязнявших поверхность ванны.

Коэффициенты спектрального лучеиспускания вычислялись после обработки осциллограмм по формуле

$$E_\lambda = 1 - \rho_\lambda; E_\lambda = 1 - \frac{U_{ол}}{U_{пл}},$$

где  $U_{ол}$  и  $U_{пл}$  — соответственно, амплитуды цугов напряжения, пропорциональные величинам потоков падающей и отраженной радиации в выбранных участках спектра.

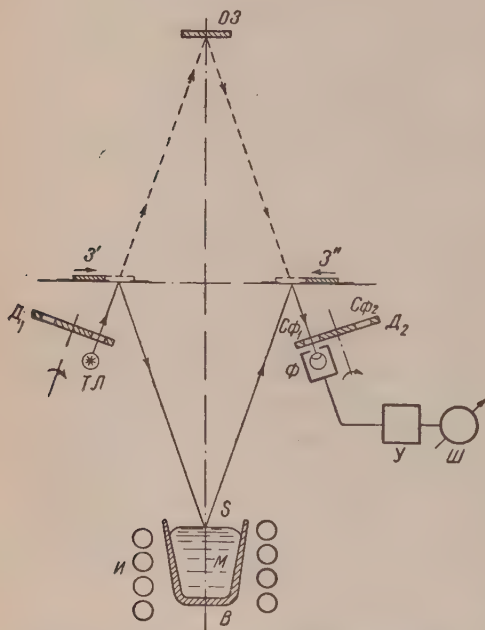


Рис. 1. Принципиальная схема установки

Масштабы напряжения на осциллограммах устанавливались при помощи аттенуаторов калиброванного усилителя. Скорость движения пленки на всех осциллограммах была установлена 10 мм/сек.

3. Исследования на модуляционном рефлектометре расплавленного металла, покрытого окисной пленкой, позволили измерять лучеиспускательную способность последней в динамике ее образования и роста.

\* Температура расплавленного металла поддерживалась постоянной.



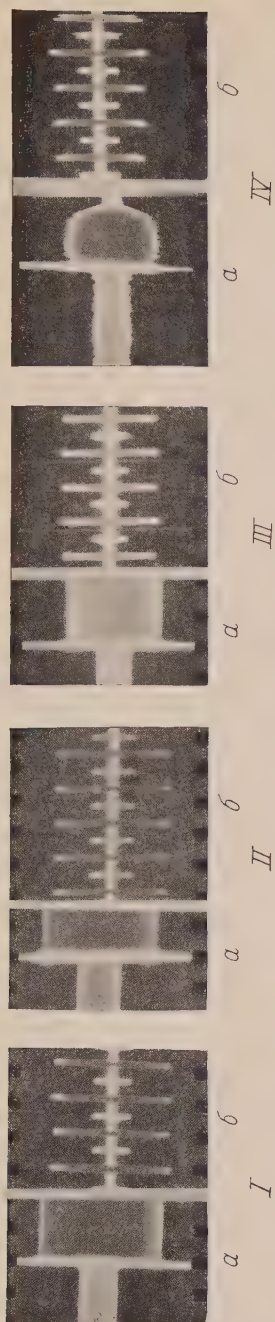


Рис. 2



Рис. 3



Вследствие сравнительно малой величины отражательной способности, обнаруженной у исследуемых пленок ( $\rho_\lambda < 20\%$ )\*, модуляционный рефлектометр позволяет производить определения  $E_\lambda$  с достаточно высокой точностью.

Осциллограмма отраженного потока излучения в красной и синей областях спектра для поверхности чугуна, покрытого нарастающей окисной пленкой, снятая при движущихся светофильтрах, приведена на рис. 3.

На основании обработки большого числа осциллограмм установлено, что с ростом пленки лучеиспускательная способность возрастает как в красной, так и в синей областях спектра. Отношение в этих областях коэффициентов лучеиспускания мало отличается от единицы, т. е. излучение пленки близко к «серому», последнее подтверждается также данными по цветовой пирометрии.

Таким образом, модуляционный рефлектометр принципиально позволяет решать задачу измерения по излучению истинной температуры поверхности с заранее неизвестной и изменяющейся в процессе измерения лучеиспускательной способностью.

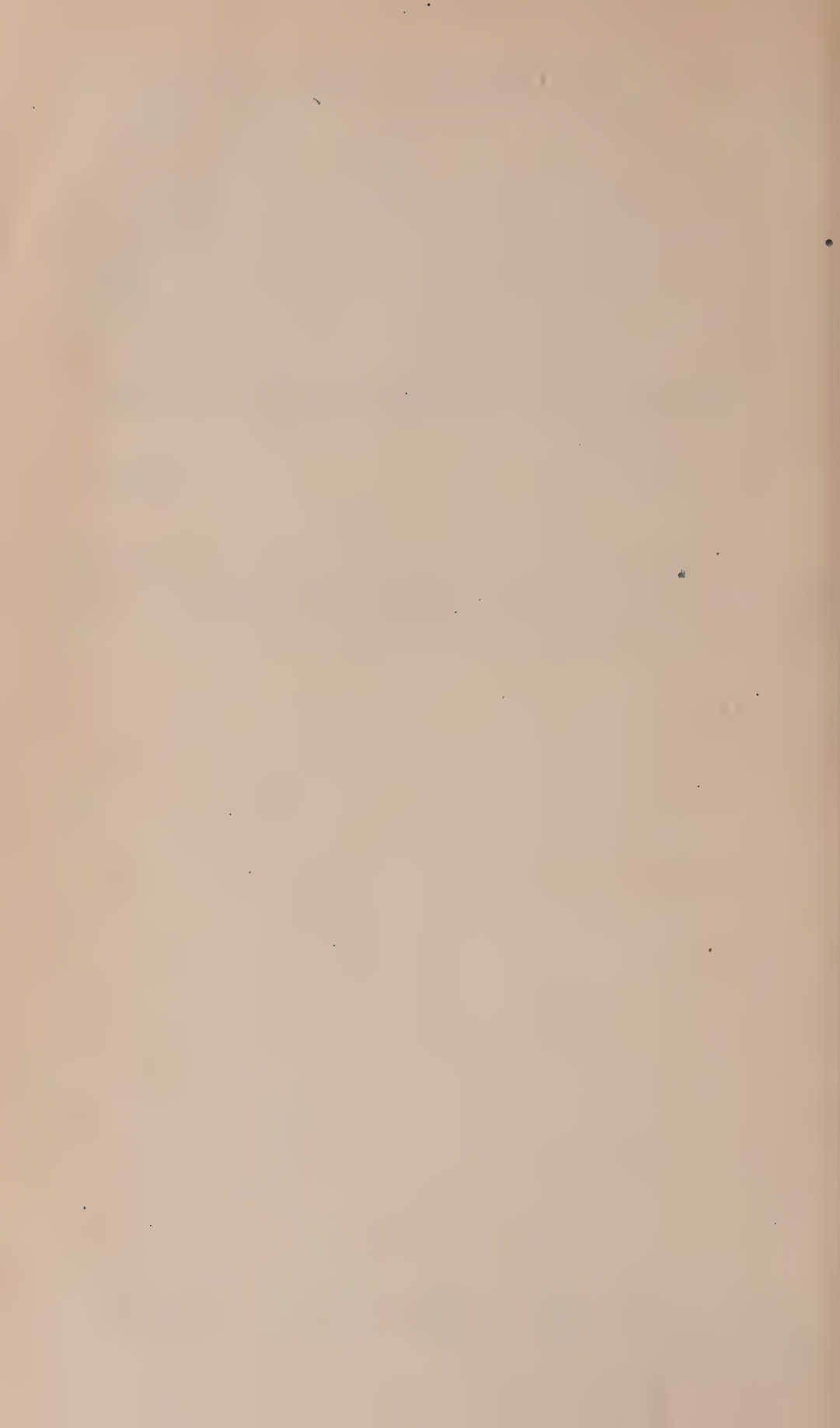
Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР

Поступило  
10 XII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Dastur Goken, J. of Metals, № 10 (1949). <sup>2</sup> D. J. Price, Proc. Phys. Soc., 50, № 331 (1947). <sup>3</sup> Р. Вуд, Оптика, 1936; O'Brien, Phys. Rev., 27, 93 (1926). <sup>4</sup> Методы измерения температур в промышленности, под ред. А. Н. Гордова, 1952. <sup>5</sup> М. А. Львов, Приборы для измерения температур в металлургии, 1944. <sup>6</sup> Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry, N. Y., 1941.

\* Такого же порядка значения  $\rho_\lambda$  получаются из данных по лучеиспускательной способности, приведенных в (4-6).

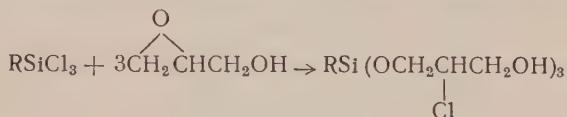




Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ и В. Г. ДУБРОВИНА

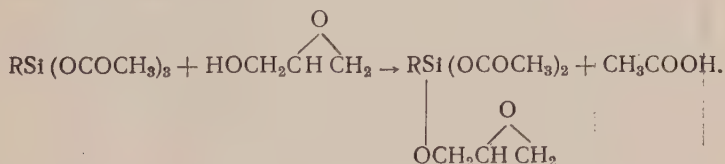
## СИНТЕЗ АЛКИЛАЦЕТОКСИЭПОКСИСИЛАНОВ

В литературе описаны реакции органогалогенсиланов с окисью этилена<sup>(1,2)</sup> и органохлорсиланов с эпихлоргидрином и глицидным спиртом<sup>(3)</sup>. Показано, что реакция протекает с разрывом эпоксидного цикла по схеме



Кремнийорганические соединения, содержащие эпоксидную группу, до настоящего времени не были описаны. Однако синтез таких веществ представляет определенный интерес, так как кремнийорганические соединения с эпоксидной группой могут явиться исходными продуктами для получения кремнийорганических полимеров, обладающих повышенной адгезией к металлам и другим материалам.

В настоящей работе была изучена реакция между алкилацетоксисиланами и глицидным спиртом. Можно было ожидать, что при проведении этой реакции не будет происходить разрыва эпоксидного кольца, так как известно<sup>(4)</sup>, что алкилацетоксисиланы реагируют со спиртами при относительно низкой температуре. Кроме того, выделяющаяся в процессе реакции уксусная кислота слабо действует на эпоксидную группу. Опыты подтвердили эти предположения и показали, что взаимодействие алкилацетоксисиланов с глицидным спиртом протекает по схеме



По указанной реакции были получены метилдиацетоксипропоксисилан, диметилдиацетоксипропоксисилан, диметилацетоксипропоксисилан, метилацетоксипропоксисилан и винилдиацетоксипропоксисилан. Свойства этих соединений приведены в табл. 1.

При изучении реакции было найдено, что с уменьшением в алкилацетоксисиланах числа ацетатных групп затрудняется замещение их на остаток глицидного спирта. Так, в метилтриацетокси- и винилтриацетоксисилане ацетатная группа полностью заменяется на оксипропокси-группу, в диметилдиацетокси- и метилдиацетоксисилане — лишь на 70—75%, а в триметилацетоксисилане вообще не замещается.

Следует отметить, что алкилацетоксиоксипропоксисиланы гидролитически и термически неустойчивы, поэтому очистка и анализы этих веществ очень затруднены.

## Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ были получены: метилтриацетокси-, диметилдиацетокси-, триметилацетокси-, метилдиацетокси-, винилтриацет-

Таблица 1

Вещество	Формула	Т. кип. в °С	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$M_R D$		ОСОСН <sub>3</sub> , %		Эпоксигр., %	
					найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
Метилдиацетоксипропоксилиан	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOSCH}_3)_2$ $\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ $\quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown$ $\quad \quad \quad \text{O} \quad \text{O}$	84—90 (2 мм)	1,4268	1,1840	50,88	50,72	50,67	50,42	18,25	18,38
Диметилацетоксипропоксилиан	$(\text{CH}_3)_2\text{SiOCOSCH}_3$ $\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ $\quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown$ $\quad \quad \quad \text{O} \quad \text{O}$	70—75 (3 мм)	1,4228	1,1854	45,16	45,41	31,92	31,05	21,51	22,63
Метилацетоксипропоксилиан	$\text{H}-\text{Si}-\text{OCOSCH}_3$ $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{OCOSCH}_3$ $\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ $\quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown$ $\quad \quad \quad \text{O} \quad \text{O}$	59—67 (3 мм)	1,4230	1,0985	40,80	41,03	33,46	33,52	24,10	24,43
Винилдиацетоксипропоксилиан	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-(\text{OCOSCH}_3)_2$ $\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ $\quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown$ $\quad \quad \quad \text{O} \quad \text{O}$	110—115 (4 мм)	1,4302	1,1615	54,77	55,04	46,89	47,96	17,09	17,48

оксисилан и глицидный спирт. Метилтриацетоксисилан получен по методу, описанному ранее (4). Диметилдиацетокси-, метилдиацетокси- и триметил-ацетоксисилан получены действием  $\text{CH}_3\text{COOK}$  на соответствующие алкил-хлорсиланы в среде бензола или ксилола (в случае триметилацетоксисилана) с выходом в 75; 72 и 82%, соответственно. По литературным данным (5, 6), эти соединения были получены действием  $\text{CH}_3\text{COONa}$  на алкилхлорсиланы в среде эфира.

Винилтриацетоксисилан. В получении винилтриацетоксисилана в литературе (7) имеется лишь упоминание. Нами он синтезирован аналогично метилтриацетоксисилану. Выход вещества равен 86,2%.

Свойства диметилдиацетокси-, метилдиацетокси-, винилтриацетоксисилана приведены в табл. 2.

Глицидный спирт. К 830 г (7,5 мол.)  $\alpha$ -монохлоргидрина гли-

Таблица 2

Вещество	Т. кип. в °С	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR_D$		ОСОСН <sub>3</sub> , %		С, %		Н, %		Si, %	
				найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
Диметилди- ацетоксисилан	55—56 (7 мм)	1,4042	1,0523	40,92	41,12	66,89	67,04	40,53	40,91	6,52	6,81	15,12	15,91
Метилдиацет- оксисилан	62—63 (15 мм)	1,4022	1,0815	36,49	36,75	72,63	72,84	37,49	37,03	6,07	6,17	16,18	17,28
Винилтри- ацетоксисилан	70—80 (3 мм)	1,4152	1,1478	50,63	50,75	76,57	76,29	41,55	41,38	6,00	5,17	11,06	12,06

церина, охлажденного до 0°, прибавлялось в течение 5 час. 185 г (3,3 мол.) измельченного едкого кали при 5—20°. Смесь перемешивалась 4 часа при комнатной температуре, после чего KCl отфильтровывался, а фильтрат, обезвоженный сульфатом натрия, дважды перегонялся в вакууме. Получено 155 г глицидного спирта, т. кип. 50—53°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,4308. Обратно выделено 553 г  $\alpha$ -монохлоргидрина. Выход спирта, считая на затраченный хлоргидрин, равен 83,3%.

Метилдиацетоксиоксипропоксисилан. К 110 г (0,5 мол.) метилтриацетоксисилана прибавлялось при перемешивании в течение 30 мин. 37 г (0,5 мол.) глицидного спирта. Реакция шла с выделением тепла, так что температура смеси в процессе введения спирта составляла 45—50°. По окончании введения смесь перемешивалась при 50° в течение 3 час., после чего разгонялась в вакууме. Выделено 28,9 г уксусной кислоты, т. е. реакция прошла на 98,8%. Выход метилдиацетоксиоксипропоксисилана, перегнавшегося при 82—105°/3 мм, равен 99,8 г, что составляет 85,2% теоретического.

Найдено %: ОСОСН<sub>3</sub> 51,01; эпоксигр. 18,12; С 40,23; Н 6,11; Si 11,09  
C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>SiO<sub>6</sub>. Вычислено %: ОСОСН<sub>3</sub> 50,42; эпоксигр. 18,38; С 41,02; Н 5,98; Si 11,96

Мол. вес (криоскопически) 238,5.

Для C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>SiO<sub>6</sub> мол. вес вычислен 234,1.

Повторной перегонкой выделена фракция с т. кип. 84—90°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4268;  $d_4^{20}$  1,1840;  $MR_D$  найдено 50,88;  $MR_D$  для C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>SiO<sub>6</sub> вычислено 50,72.

Найдено %: ОСОСН<sub>3</sub> 50,67; эпоксигр. 18,25

Диметилацетоксиоксипропоксисилан. Синтезирован аналогично из 26,4 г (0,15 мол.) диметилдиацетоксисилана и 11,1 г (0,15 мол.) глицидного спирта. При разгонке реакционной массы в вакууме выделено 6,8 г уксусной кислоты, т. е. реакция прошла на 75,5%. Выход диметилацетоксиоксипропоксисилана, перегнавшегося при 66—80°/3 мм,

равен 15,9 г, что составляет 55,9% теоретического. После повторной разгонки для анализа взята фракция с т. кип. 70—75°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,4228;  $d_4^{20}$  1,1854;  $MR_D$  найдено 45,16;  $MR_D$  для  $C_7H_{14}SiO_4$  вычислено 45,41.

Найдено %:  $OSiCH_3$  31,92; эпексигр. 21,51; C 43,30; H 7,88; Si 14,27  
 $C_7H_{14}SiO_4$ . Вычислено %:  $OSiCH_3$  31,05; эпексигр. 22,63; C 44,21; H 7,36; Si 14,73

Метилацетоксиоксипропoxисилан. Синтезирован из 24,3 г (0,15 мол.) метилдиацетоксисилана и 11,1 г (0,15 мол.) глицидного спирта. При разгонке в вакууме выделено 6,8 г уксусной кислоты, т. е. реакция прошла на 75,7%. Выход метилацетоксиоксипропoxисилана, перегнавшегося при 58—73°/3 мм, равен 13,4 г, что составляет 50,8% теоретического. После повторной разгонки для анализа взята фракция с т. кип. 59—67°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,4230;  $d_4^{20}$  1,0985;  $MR_D$  найдено 40,80;  $MR_D$  для  $C_6H_{12}SiO_4$  вычислено 41,03.

Найдено %:  $OSiCH_3$  33,46; эпексигр. 24,10; H у кремния 0,50;  
C 40,36; H 6,67; Si 14,44  
 $C_6H_{12}SiO_4$ . Вычислено %:  $OSiCH_3$  33,52; эпексигр. 24,43; H у кремния 0,56;  
C 40,91; H 6,81; Si 15,90

Водород у атома кремния определялся по количеству выделившегося газообразного водорода при разложении навески вещества щелочью.

Винилдиацетоксиоксипропoxисилан. Синтезирован из 34,8 г (0,15 мол.) винилтриацетоксисилана и 11,1 г (0,15 мол.) глицидного спирта. При разгонке реакционной массы в вакууме выделено 8,3 г уксусной кислоты, т. е. реакция прошла на 92,2%. Выход винилдиацетоксиоксипропoxисилана, перегнавшегося в интервале 105—124°/3 мм, равен 23,5 г, что составляет 63,6% теоретического. После повторной перегонки проанализирована фракция с т. кип. 110—115°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,4302;  $d_4^{20}$  1,1615;  $MR_D$  найдено 54,77;  $MR_D$  для  $C_9H_{14}SiO_6$  вычислено 55,04.

Найдено %:  $OSiCH_3$  46,89; эпексигр. 17,09; C 43,06; H 6,26; Si 10,83  
 $C_9H_{14}SiO_6$ . Вычислено %:  $OSiCH_3$  47,96; эпексигр. 17,48; C 43,90; H 6,69; Si 11,32

Определение содержания ацетатных и эпексидных групп проводилось следующим образом: процентное содержание ацетатных групп определялось титрованием навески (0,15—0,25 г) вещества 0,1 *N* NaOH, после чего для определения эпексидных групп к содержимому колбы приливалось 10 мл солянокислого пиридина (приготовленного смешением 1 л пиридина и 16 мл концентрированной соляной кислоты), смесь кипятилась 20 мин. и избыток соляной кислоты оттитровывался 0,1 *N* NaOH.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
15 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Sauer, W. Patnode, J. Am. Chem. Soc., 67, 1548 (1945). <sup>2</sup> W. Giliam, R. Meals, R. Sauer, J. Am. Chem. Soc., 68, 1161 (1946). <sup>3</sup> К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Е. Н. Хрусталева, Л. Н. Юкина, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 531. <sup>4</sup> К. А. Андрианов, А. А. Жданов, ДАН, 94, № 4, 697 (1954). <sup>5</sup> H. Schnyten, G. Weaver, J. Reid, J. Am. Chem. Soc., 69, 2110 (1947). <sup>6</sup> A. Bidaud, P. Dumont, Франц. пат. 950 583, 1949; Chem. Abstr., 45, 5713 (1951). <sup>7</sup> R. E. Scott, K. C. Frisch, J. Am. Chem. Soc., 73, 2599 (1951).



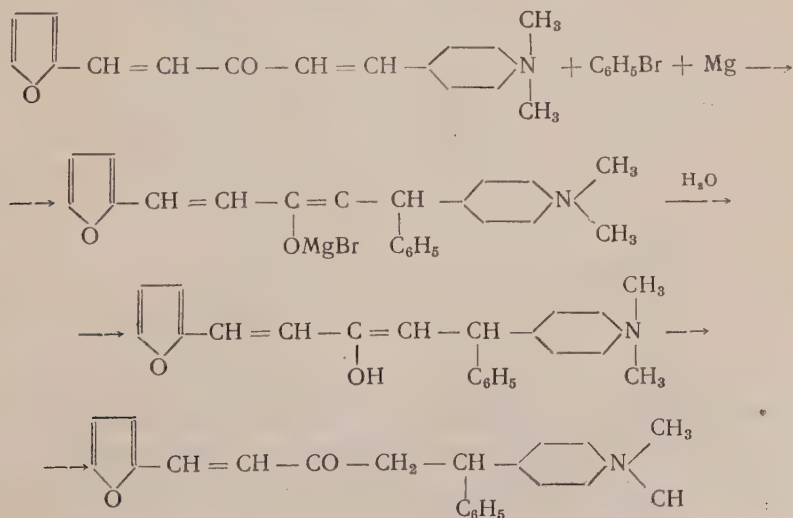
Б. Н. ДАШКЕВИЧ и С. С. ЖУДЕР

# РЕАКЦИЯ ГРИНЬЯРА С НЕКОТОРЫМИ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КЕТОНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ФУРАНОВОЕ ЯДРО

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 26 IX 1955)

При проведении ориентировочных опытов с введением непредельных кетонов, содержащих фурановое ядро, в реакцию Гриньяра нами было сделано наблюдение, что лишь в редких случаях реакция протекает нормально, обычно же происходит присоединение галогенмагний-компонента в положение 1—4, т. е. вместо ожидаемых третичных спиртов получают более сложные кетоны. Несмотря на применение обычных методов заглушения аномальной реакции, как, например, проведение реакции в одну стадию, все же в итоге образуются кетоны. В настоящем сообщении мы приводим три примера таких реакций, в которых описываются реакции между непредельными кетонами, содержащими в молекуле фурановое ядро, с броммагний-бензолом и броммагнийаллилом. Мы выбрали эти реакции потому, что в итоге нами были получены два не описанные в литературе кетона: 1-фурил-5-фенил-5-(*n*-диметиламинофенил)-1-пентен-3-он и 1,5-дифурил-1,7-октадиен-3-он, а также один выделенный нами третичный спирт 1-фурил-3-(*n*-диметиламиностирил)-1,5-гексадиен-3-ол.

Реакция между 1-фурил-5-(*n*-диметиламинофенил)-1,4-пентадиен-3-оном и броммагнийбензолом. Исходный кетон нами получался двумя способами: во-первых, путем конденсации в присутствии щелочи *n*-диметиламинобензальдегида с фурфураль-ацетоном и, во-вторых, путем аналогичной конденсации фурфуrolа с *n*-диметиламинобензальацетоном. Он имел т. пл. 169—170° (с разложением). Основная реакция может быть представлена следующей схемой:



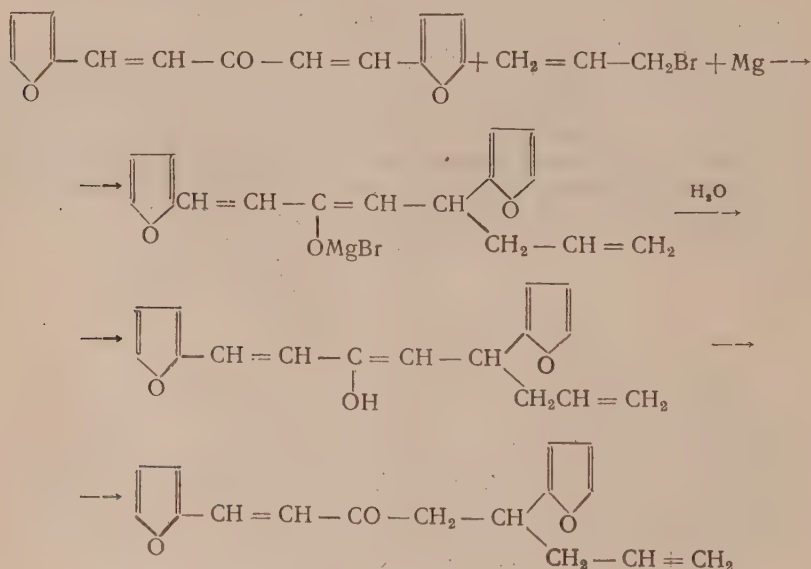
Смесь, состоящая из 10 г исходного кетона и 10 г бромбензола в эфирно-бензольном растворе, приливалась к 2 г магния, находящегося под слоем абсолютного эфира, в течение 1 часа. В конце реакции образовавшийся комплекс был окрашен в темнокрасный цвет. Продукт разлагался сперва ледяной водой, а затем раствором хлористого аммония. К выделенному эфирно-бензольному раствору прибавлялись дополнительно эфирные вытяжки из водного слоя, после чего он подвергался отгонке до 60°. Из оставшейся части раствора после охлаждения выпадал желтый осадок, который после отделения фильтрованием несколько раз промывался спиртом и оказался достаточно чистым кетоном с т. пл. 113—114° (с разложением). Его выход 7,5 г, или 21,9% из расчета на бромбензол.

Найдено %: С 79,11; Н 6,76; N 4,26; М 333 (по Расту)  
 $C_{13}H_{23}NO_2$ . Вычислено %: С 80,00; Н 6,66; N 4,05; М 345

Как показывает приведенный анализ, в данном случае нами получен кетон строения: 1-фурил-5-фенил-5-(*n*-диметиламинофенил)-1-пентен-3-он. Однако нами было констатировано наличие следов третичного спирта в фильтрате после отделения кетона из эфирно-бензольного раствора. Это вытекало из того факта, что этот фильтрат при действии концентрированной кислоты окрашивался в синий цвет, исчезающий при разбавлении водой, т. е. обладал свойством галохромии, а такое явление присуще жирно-ароматическим непредельным третичным спиртам (1).

Полученный из кетона 2,4-динитрофенилгидразон имел т. пл. 180—181° (с разложением).

Реакция между дифурфуральацетоном и броммагнийаллилом. Исходный кетон был нами получен путем конденсации фурфуrolа с фурфуральацетоном в присутствии едкой щелочи. Он имел т. пл. 142° (с разложением). Основная реакция может быть представлена следующей схемой:



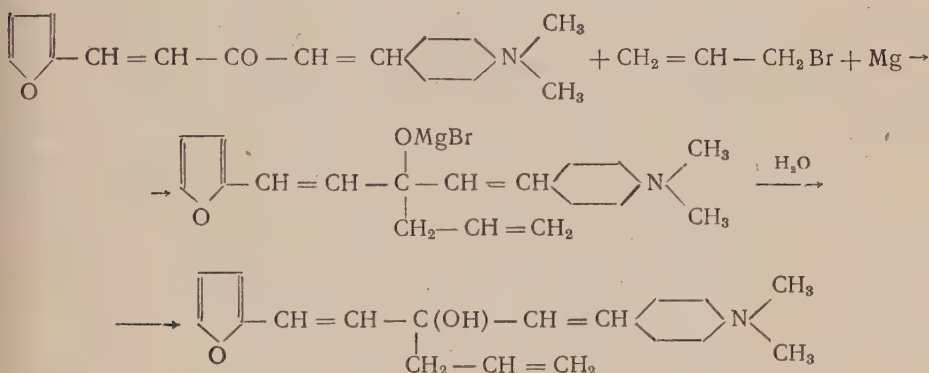
Эфирно-бензольный раствор 5,5 г дифурфуральацетона и 7 г бромистого аллила в течение 1 часа приливался к 2 г магния, находящегося под слоем абсолютного эфира. Образовавшийся комплекс окрасился в желтый цвет. Его разложение производилось сперва ледяной водой, а затем раствором хлористого аммония. Эфирно-бензольный раствор отделялся от водного

слоя, промывался несколько раз водой и сушился безводным сульфатом натрия, после чего растворитель отгонялся до  $\frac{1}{3}$  первоначального объема. Оставшаяся жидкость густой сиропообразной консистенции была окрашена в темнокрасный цвет. При прибавлении нескольких капель воды выпадал желтый осадок. Он очищался растворением в метаноле и высаживанием из последнего водой, причем полученный желтый порошок оказался достаточно чистым кетоном с т. пл.  $95-97^\circ$  и с изменением при этом желтого цвета на красный. Выход 3,5 г, или 53, 34% из расчета на исходный кетон.

Найдено %: С 74,64; Н 6,26; М 247 (в бензоле)<sup>1</sup>  
 $C_{16}H_{16}O_3$ . Вычислено %: С 75; Н 6,25; М 256

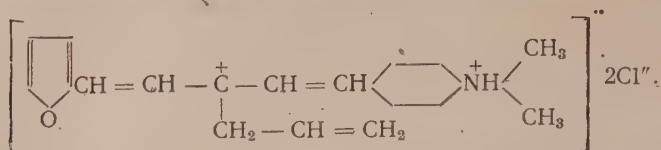
Полученный 2,4-динитрофенилгидразон имел т. пл.  $160^\circ$  (с разложением). Из приведенного анализа вытекает, что нами был синтезирован 1,5-дифурил-1,7-октадиен-3-он.

Реакция между 1-фурил-5-(*n*-диметиламинофенил)-1,4-пентадиен-3-оном и броммагнийаллилом. Исходным кетоном в данной реакции был тот же кетон, что и в первой реакции, описанной в этом сообщении. Данная реакция проходила в двух направлениях — как с образованием кетона, так и с образованием спирта. Охарактеризовать полученный кетон нам не удалось, так как он быстро осмолялся. Что же касается спирта, то его удалось выделить в виде дихлорида и произвести анализ последнего. Реакцию получения спирта можно представить в следующем виде:



К 2 г магния, находящегося под бензольно-эфирной смесью, постепенно прибавлялось по каплям 8 г бромистого аллила и параллельно небольшими порциями всыпался кетон в количестве 4,5 г. Образовавшийся комплекс был окрашен в желтый цвет. Его разложение производилось, как и в предыдущих случаях. Реакционная смесь оставлялась на сутки, после чего выпадал кетон в виде желтого осадка. Эфирно-бензольный раствор после тщательной промывки водой сушился безводным сульфатом натрия и подвергался отгонке до  $78^\circ$ . Лишенный влаги бензольный раствор подвергался действию иодмагнийметила, причем происходило выделение метана, что свидетельствовало о наличии спиртового гидроксила в растворенном продукте. Кроме того, при действии концентрированной серной кислоты раствор окрашивался в коричневый цвет, исчезающий при разбавлении водой, а это указывало на свойство галохромии в этом спирте, что вытекало из его строения. Не выделяя чистого спирта из бензольного раствора, мы получили его дихлорид путем пропускания в раствор сухого хлороводорода, в результате чего произошло выпадение вначале светлого зеленого осадка, а при более продолжительном действии хлороводорода более темного серо-зеленого осадка. После тщательной промывки абсолютным эфиром этот осадок был

констатирован как дихлорид 1-фурил-3-(*n*-диметиламиностирил)-1,5-гексадиен-3-ола, повидимому, следующего строения:



Выход дихлорида спирта 1,5 г, или 27,6% из расчета на исходный кетон. Он имел т. пл. 90° (с разложением).

Найдено %: N 3,68; Cl 19,93 (по Степанову); M 366,7 (по Раству)  
C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NOCl<sub>2</sub>. Вычислено %: N 3,84; Cl 19,50; M 364

Итак, вследствие наличия в молекуле полученных соединений фуранового ядра они неустойчивы по отношению к повышенной температуре, подвергаясь осмолению ниже точки своего плавления. Вследствие наличия двойных связей в полученном третичном спирте он обладает свойством галохромии.

Ужгородский государственный  
университет

Поступило  
10 VI 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. Н. Д а ш к е в и ч, Укр. хим. журн., № 3 (1955).



Б. М. КРАСОВИЦКИЙ, Р. М. МАЦКЕВИЧ и Т. М. НИКИШОВА

# О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И НЕКОТОРЫМИ СВОЙСТВАМИ РЯДА АЗОКРАСИТЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ АМИДНЫЕ ГРУППИРОВКИ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 14 X 1955)

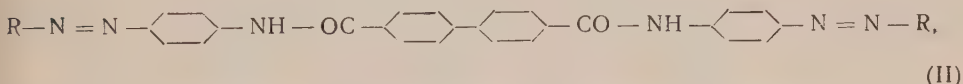
Ранее одним из нас была исследована зависимость между строением, окраской и субстантивностью наиболее простых азокрасителей — производных бензанилида (1). Настоящая работа посвящена исследованию красителей, содержащих две амидные группировки.

Некоторые из исследованных нами красителей и промежуточные продукты, необходимые для их получения, описаны, часть из них синтезирована нами впервые.

Исследование субстантивности красителей производилось по уже ранее применявшейся нами методике (1); крашение миткаля велось в течение 1 часа при температуре 80°. За величину субстантивности мы принимали количество красителя в процентах, выбравшееся при крашении из красильной ванны, минус количество красителя, отмытого холодной дистиллированной водой при промывке окрашенного миткаля до практически бесцветных промывных вод.

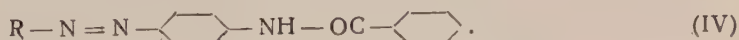
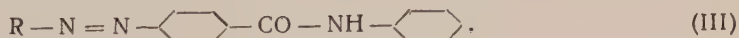
Максимумы поглощения водных растворов красителей и окрасок на целлофане определялись на спектродензографе Гольдберга.

Прежде всего были исследованы красители I и II, имеющие строение:



где R — азосоставляющая — Аш-кислота (сочетание в щелочной среде).

Молекулы этих красителей по своей структуре являются удвоенными молекулами красителей III и IV, исследованных в упомянутой работе (1).



Кроме группировки бензанилида, красители I и II содержат ядро бифенила, лежащее в основе бензидиновых красителей.

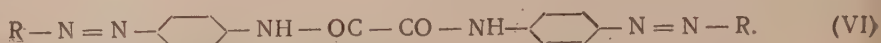
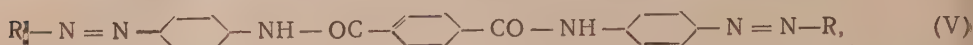
Удвоение молекул III и IV приводит к получению красителей, обладающих большой субстантивностью (см. табл. 1).

Таблица 1

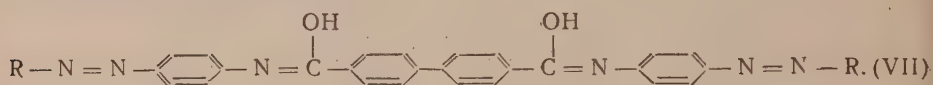
Краситель . . . . .	I	II	III	IV	V	VI	VIII	IX	X	XI	XII
Субстантивность в %	70	67	22	23	68	53	61	32	63	4	10

Сравнение красителей I и II показывает, что различие в их строении (порядок расположения амидных группировок по отношению к ядру бифенила) почти не оказывает влияния на субстантивность.

Интересно было сравнить краситель II с красителями V и VI, полученными из пара-аминоанилидов терефталевой и щавелевой кислот:

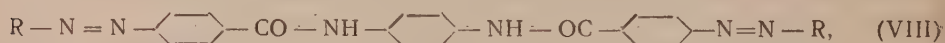


Из данных табл. 1 следует, что субстантивность красителей V и II, содержащих между амидными группировками, соответственно, одно и два бензольных кольца, примерно одинакова. Субстантивность красителя VI несколько ниже. Таким образом, введение бензольного кольца между двумя группировками  $-CO-NH-$  приводит к повышению субстантивности; дальнейшее накопление бензольных колец не увеличивает сродства к растительному волокну, хотя цепь сопряженных двойных связей у имидольной формы красителя при этом удлиняется:



Эти данные соответствуют выводам Б. М. Богословского, который показал, что увеличение числа сопряженных двойных связей в цепи лишь до определенного предела способствует повышению субстантивности (2).

Мы сравнили также краситель из пара-аминобензойного производного бензидина I с красителями из пара-аминобензойных производных пара-фенилендиамин VIII и гидразина IX:



Как видно из табл. 1, краситель IX по своей субстантивности значительно уступает красителям — производным бензидина и пара-фенилендиамин.

Представляет интерес сравнение субстантивности красителя X



содержащего между бензольными ядрами одну амидную группировку, с красителями VI и IX, молекулы которых содержат две амидные группировки, непосредственно связанные друг с другом.

Краситель VI, содержащий две амидные группировки, связанные между собой через атомы углерода, обладает несколько меньшей субстантивностью, чем краситель X (с одной амидной группой); субстантивность красителя IX, у которого амидные группировки соединены атомами азота, значительно меньше, чем у красителей VI и X.

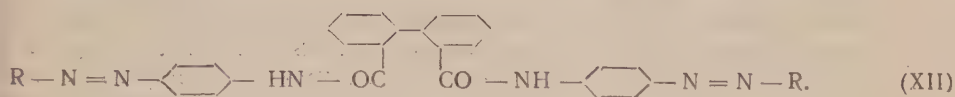
Введение в молекулы красителей — производных гидразина карбонильной группы между атомами азота XI приводит к почти полной потере сродства к растительному волокну



По всей вероятности, причиной малой субстантивности в данном случае является отсутствие непрерывной цепи сопряженных двойных связей даже у имидольной формы красителя XI, если она вообще здесь может образоваться:



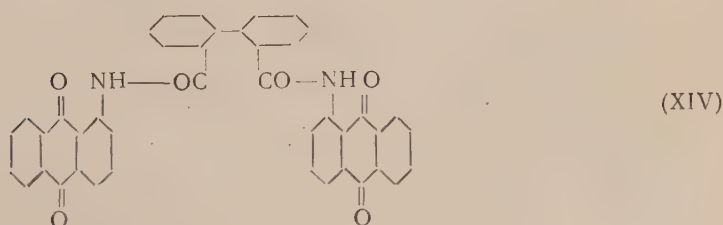
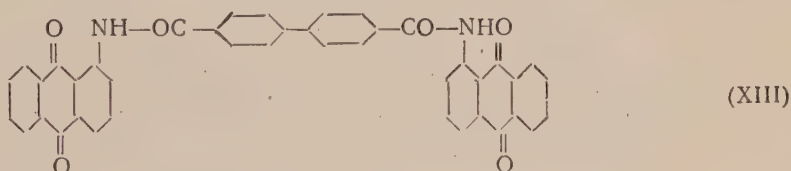
Далее, мы сравнили краситель II с изомерным ему красителем XII



Этот краситель был давно синтезирован одним из нас, оказался мало субстантивным по отношению к хлопку и был ранее исследован главным образом как кислотный краситель (3). Большую разницу в субстантивности этих двух изомерных красителей, повидимому, следует объяснить пространственными затруднениями, возникающими в результате введения двух объемистых заместителей в 2,2'-положения ядра бифенила. Эти пространственные затруднения приводят к нарушению копланарности молекулы красителя. Более короткая цепь сопряженных двойных связей между амидными группировками не может быть причиной малой субстантивности красителя XII, так как краситель V — из пара-аминоанилида терефталевой кислоты — имеет цепь такой же длины, но обладает большой субстантивностью. Интересно, что такая же закономерность наблюдается при сравнении ациламино-антрахиноновых красителей XIII и XIV:

Таблица 2

Краситель	$\lambda_{\text{макс}}, \text{ м}\mu$	
	в воде	на целлофане
II	530	565
V	530	565
VI	540	570
X	550	575
XII	520	525



Исследование показало, что выбираемость лейкосоединения первого из этих красителей миткалем при крашении в течение 1 часа при температуре 50° (в атмосфере азота) равна 53%, а второго 21%.

В табл. 2 приведены максимумы поглощения красителей II, V, VI, X и XII.

Глубже всех других красителей окрашен в водном растворе краситель с одной амидной группировкой, несколько выше окраска у красителя из аминоканилида щавелевой кислоты, содержащего две непосредственно связанные друг с другом амидные группировки; появление между этими группировками бензольного кольца приводит к дальнейшему повышению окраски; введение между амидными группировками второго бензольного кольца не оказывает влияния на глубину окраски. Наконец, краситель из парааминоканилида дифеновой кислоты, в молекуле которого имеются пространственные затруднения, имеет наиболее высокую окраску.

Еще больше разница в окраске этих красителей на целлофане. В то время как красители — производные бензойной, бифенил-4,4'-дикарбоновой, терефталевой и щавелевой кислот на целлофане имеют значительно более глубокую окраску, чем в водных растворах, краситель XII и в растворе и на целлофане имеет близкие по величине максимумы поглощения. По всей вероятности, у этого красителя из-за некопланарного строения меньше сопряжение в молекуле и вследствие этого затрудняется образование глубже окрашенной имидольной формы.

В выполнении экспериментальной части работы принимала участие Н. Ф. Курышко.

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
13 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. М. Красовицкий, Б. И. Островская, Д. Г. Переяслова, ДАН, 106, № 172 (1956). <sup>2</sup> Б. М. Богословский, Докторская диссертация, М., 1946 (цит. по Ф. И. Садову, П. П. Викторову и др., Химическая технология волокнистых материалов, М., 1952, стр. 377). <sup>3</sup> Б. М. Красовицкий, Е. С. Хотинский, Укр. хим. журн., 18, 490 (1952).



Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Я. М. ПАУШКИН и М. В. КУРАШЕВ

СИНТЕЗ ИЗОПРОПИЛНАФТАЛИНА И ВТОРИЧНОГО  
БУТИЛНАФТАЛИНА АЛКИЛИРОВАНИЕМ НАФТАЛИНА  
ОЛЕФИНАМИ

В настоящее время алкилнафталины находят широкое применение как в чистом виде, так и при синтезе различных продуктов, имеющих важное значение для народного хозяйства страны. К таким продуктам в первую очередь относятся: синтетические масла; присадки, понижающие температуру замерзания смазочных масел; поверхностно-активные вещества. Проводятся работы<sup>(1-3)</sup> по исследованию возможности применения алкилнафталинов в качестве сырья для получения синтетического каучука дивинилстирольного типа.

В качестве катализаторов реакции алкилирования нафталина применяются серная кислота, хлористый алюминий и некоторые другие соединения. Эти катализаторы обладают рядом недостатков, главными из которых являются высокая коррозионная способность и относительно низкий выход алкилата.

Наши исследования реакции алкилирования бензола олефинами при помощи катализатора на основе ортофосфорной кислоты и фтористого бора<sup>(4-7)</sup> показали, что с этим катализатором можно получить с высоким выходом алкилат хорошего качества — с большим содержанием моноалкилбензолов. В связи с этим были проведены исследования реакций алкилирования нафталина, растворенного в четыреххлористом углероде, пропиленом и *n*-бутиленом при помощи комплекса ортофосфорной кислоты и фтористого бора.

Опыты по алкилированию нафталина олефинами проводились в стеклянном реакторе емкостью в 1 л, снабженном перемешивающим устройством, термометром, холодильником и капилляром для подачи олефина. Колебание температуры во время опытов не выходило за пределы 2—3°. Для реакции брался чистый нафталин с т. пл. +80°, олефины получались каталитической дегидратацией соответствующих спиртов над активной окисью алюминия и содержали около 99% основного вещества. Жидкие продукты реакции после отделения катализаторного слоя промывались водой, 20% раствором едкого натра, снова водой, сушились над прокаленным хлористым кальцием и после отгонки растворителя разгонялись на вакуумной колонке, эквивалентной 22 теоретическим тарелкам. Результаты исследования приведены в табл. 1 и 2. Содержание изопропилнафталина (фракция 260—265°) в втор.бутилнафталина (фракция 275—280°) в широкой фракции 200—260°

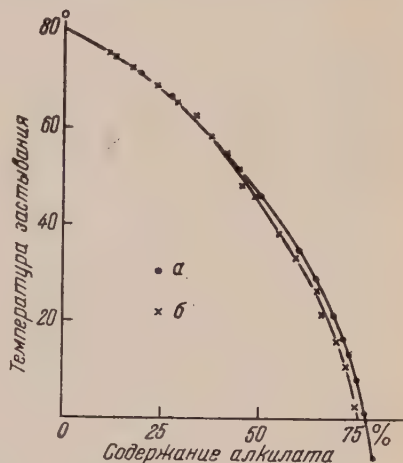


Рис. 1. Зависимость температуры застывания нафталина от содержания в нем алкилата. *а* — фракция 260—290° (втор. бутилнафталин); *б* — фракция 260—265° (изопропилнафталин)

(нафталиновая) оценивалось по температуре плавления фракции, для чего были построены кривые на основании экспериментально найденных температур плавления смеси алкилнафталинов с нафталином в зависимости от содержания компонентов. Так как другие продукты реакции практически отсутствовали, то в нашем случае можно было пользоваться указанным приемом (см. рис. 1). Температура застывания фракции 200—260° алкилирования пропиленом равна +62,5°, а бутиленом +61,5°, что соответствует содержанию во фракции 200—260° 29,5%  $C_{10}H_7C_3H_7$  (фракция 260—280°) и 28,6%  $C_{10}H_7C_4H_9$  (фракция 260—290°). Проверка этого метода определением молекулярных весов дает расхождение между методами меньше 1%.

В процессе проведения опытов исследовалось влияние на ход реакции скорости подачи олефина, количества катализатора, температуры и молярного отношения нафталин : олефин.

Установлено, что с повышением температуры реакции выход моноалкилнафталинов растет, а полиалкилнафталинов падает. Так например, про-

Таблица 1

Алкилирование нафталина пропиленом при помощи комплекса ортофосфорной кислоты и фтористого бора

№ опытов	Т-ра реакции в °C	Скорость подачи олефина, час. <sup>-1</sup>	Мол. отношение	Колич. катализатора в %	Выход фракций в % от теории			Общ. содерж. в аналите фр. 260—265°
					260—280°	вып. 280°	260—265° изопропилнафталин	
1	50	20	2:1	10	83	11	62	87
2	50	20	2:1	15	84	11	64	88
3	50	20	2:1	30	84	10	64	89
4	50	20	2:1	35	85	10	65	89
5	50	20	2:1	15	84	22	64	82
6	50	60	2:1	15	83	11	63	88
7	50	100	2:1	15	80	13	60	86
8	25	20	2:1	15	82	11	62	87
9	80	20	2:1	15	87	9	65	90
10	95	20	2:1	15	91	6	69	94
11	50	20	1:1	15	66	13	50	74
12	50	20	2:1	15	84	10	64	88
13	50	20	4:1	15	94	4	70	95
14	50	20	6:1	15	95	4	71	96

пилирование нафталина при 25° позволяет получить 62% от теории изопропилнафталина (фракция 260—265°) и 12% от теории полиизопропилнафталина; при 95° для этих фракций получено, соответственно, 69 и 6%. Выход продуктов реакции при бутилировании нафталина при 25° составляет для втор.бутилнафталиновой фракции (фракция 260—290°), втор.бутилнафталина (фракция 275—280°) и поли-втор.бутилнафталина (фракция, кипящая выше 290°), соответственно, в процентах от теории: 83; 64; и при 80° 88; 68; 8.

Количество катализатора влияет только при увеличении его концентрации от 10 до 15%, дальнейшее повышение концентрации практически не сказывается на реакции (опыты №№ 1, 2, 3 и 4). Изменение скорости подачи олефина от 20 до 100 час.<sup>-1</sup> (опыты №№ 4, 5, 6 и 7) уменьшает выход моноалкилнафталина при пропилировании, соответственно, с 64 и 11% до 60 и 13%, а при бутилировании с 67 и 9% до 52 и 22%.

Заметным образом на составе продуктов реакции сказывается увеличение молярного отношения нафталин:олефин. Так например, выход втор.бутилнафталина при отношении нафталин: *n*-бутилен = 1:1 составляет 58% от теории, при отношении 2:1 66% и при 4:1 72%; соответственно этому уменьшаются выходы поли-втор.бутилнафталина (фракция, кипящая выше 290°): 14; 9 и 4%. Подобную закономерность наблюдаем и при алкилировании нафталина пропиленом (табл. 1, опыты №№ 11, 12 и 13). В алкилате, полученном при молярном отношении нафталин:пропилен = 1:1, обнаружены моно-, ди-, три- и тетра-изопропилнафталины, а при отношении 2:1 — моно-, ди- и три-изомеры.

Таблица 2

Алкилирование нафталина *n*-бутиленом при помощи комплекса ортофосфорной кислоты и фтористого бора

№ опытов	Т-ра реакции в °C	Скорость подачи олефина, час. <sup>-1</sup>	Мол. отношение	Колич. катализатора в %	Выход фракций в % от теории			Общ. содерж. в алкилате фр. 260—280°
					260—290°	выше 290°	275—280° втор. бутылнафталин	
1	50	20	2:1	10	84	10	65	89
2	50	20	2:1	15	87	9	67	91
3	50	20	2:1	30	87	9	67	91
4	50	20	2:1	35	87	9	67	91
5	50	30	2:1	15	85	10	65	89
6	50	60	2:1	15	79	14	61	85
7	50	100	2:1	15	67	22	52	75
8	25	20	2:1	15	83	11	64	88
9	50	20	2:1	15	86	9	66	91
10	80	20	2:1	15	88	8	68	92
11	50	20	1:1	15	76	14	58	85
12	50	20	2:1	15	86	9	66	91
13	50	20	4:1	15	94	4	72	96
14	50	20	6:1	15	95	3	73	97

Нафталиновый алкилат *n*-бутилена состоит, повидимому, только из моно- и ди-втор.бутилнафталина. Состав алкилатов, полученных при различных молярных отношениях нафталин:бутилен, приводится в табл. 3. Хотя увеличение отношения нафталин:бутилен и вызывает повышение выхода моноалкилнафталинов, тем не менее процесс следует вести при пониженных отношениях, не превышающих 2:1, в противном случае смесь нафталин — алкилнафталин получается с т. пл. порядка +60°, а выделение из нее алкилата представляет большие трудности.

## Содержание алкилнафталинов в смесях нафталин — алкилнафталин

Компоненты	Нафталин : бутилен		Мол. вес	Уд. вес	Коэф. ре- фракции	Бромное число
	1 : 1	2 : 1				
	Состав в %					
Нафталин . . . . .	21,0	45,5	—	—	—	—
Изопропилнафталин . . . . .	67,0	47,7	170	0,9775	1,5786	—
Днизопропилнафталин . . . . .	9,5	6,3	212	0,9684	1,5718	—
Триизопропилнафталин . . . . .	1,2	0,5	252	0,9597	1,5604	—
Тетраизопропилнафталин . . . . .	0,7	—	289	—	—	—
Остаток выше 330° . . . . .	0,6	—	367	0,8874	1,5230	26
Нафталин . . . . .	10,6	43,2	—	—	—	—
Втор.бутилнафталин . . . . .	76,0	52,1	185	0,9762	1,5818	—
Втор.дибутилнафталин . . . . .	12,6	4,7	240	0,9548	1,5593	—
Остаток выше 330° . . . . .	0,8	—	350	0,9235	1,5365	22

Для полученных продуктов были определены физико-химические константы, приведенные в табл. 4.

Таблица 4

## Характеристика продуктов алкилирования нафталина

Продукты алкилирования	Мол. вес	Уд. вес	Коэф. рефракции	Т-ра кип. в °С	Вязкость
Изопропилнафталин	{ 171 169	0,9835 0,9798	1,5835 1,5763	260—280 260—265	—23,4 5,75 —36 5,40
Лит. данные	170	0,9795	1,5784	263—264	— —
Втор.бутилнафталин	{ 185 184	0,9736 0,9762	1,5824 1,5818	260—290 275—280	—22 7,89 —31,7 7,44
Лит. данные	184	0,97	1,5814	147/33 мм	— —

Результаты исследования реакции алкилирования нафталина бутиленами показали, что комплекс ортофосфорная кислота — фтористый бор является высокоэффективным катализатором для этой реакции.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
14 XI 1955

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. С. Залькинд, И. А. Арбузова, Пластмассы, 3, 249 (1939).  
<sup>2</sup> J. C. Ghosh, Petroleum, 13, 283 (1950). <sup>3</sup> J. E. Nickels, B. B. Corson, Ind. Eng. Chem., 43, 1685 (1951). <sup>4</sup> А. В. Топчиев, М. В. Курашев, Я. М. Паушкин, ДАН, 91, № 5 (1953). <sup>5</sup> М. В. Курашев, А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, ДАН, 107, № 6 (1956). <sup>6</sup> А. В. Топчиев, М. В. Курашев, Я. М. Паушкин, ДАН, 107, № 5 (1956). <sup>7</sup> А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, 1949.



В. И. ШАРКОВ и Р. К. БОЯРСКАЯ

## О СТРОЕНИИ СТУДНЕЙ АГАР-АГАРА

(Представлено академиком В. А. Каргиным 17 X 1955)

Природа набухших студней линейных высокополимеров до сих пор остается неясной. Для объяснения строения этих студней были предложены различные гипотезы. Так например, А. В. Думанский <sup>(1)</sup>, С. М. Липатов <sup>(2)</sup>, Н. И. Песков <sup>(3)</sup>, Гернгросс, Гофмейстер, Дюкло и др. рассматривают набухшие студни как двухфазные системы, состоящие из непрерывной сетчатой структуры, заполненной жидкой дисперсионной средой. В зависимости от характера студня дисперсионная среда может состоять из чистого растворителя или раствора, содержащего низкомолекулярные фракции вещества, из которого построена сетчатая структура. Застудневание золя при этом объясняется срастанием нитевидных мицелл, находившихся в момент застудневания в растворе. Под мицеллой в данном случае понимается пучок параллельно расположенных линейных макромолекул, которые на концах мицеллы образуют бахрому, способствующую сцеплению мицелл при переходе золя в гель.

С другой стороны, В. А. Каргин <sup>(4)</sup>, Паули и др. рассматривают набухшие студни линейных высокополимеров как однофазные системы, в которых растворенные макромолекулы спаиваются отдельными точками, образуя молекулярную трехмерную сетку, заполненную дисперсионной средой. Такое объяснение строения студней вытекает из представления о растворах высокополимеров как истинных растворах. Ввиду неясности вопроса мы попытались применить для исследования природы таких студней и зольей метод фракционированного гидролиза.

В предыдущих исследованиях <sup>(5)</sup> нами было показано, что скорость гидролиза типичного линейного высокополимера — целлюлозы резко изменяется в зависимости от протекания реакции в гомогенных или гетерогенных условиях. В этих опытах скорость гидролиза гомогенно растворенной целлюлозы оказалась в 70—100 раз больше, чем скорость гидролиза той же целлюлозы в нерастворенном состоянии. При этих измерениях все остальные параметры, влияющие на скорость гидролиза, оставались постоянными. Это свойство линейных полисахаридов можно было использовать для выяснения гомогенной и гетерогенной природы студней и зольей, причем предполагалось, что в однофазных студнях и золях макромолекулы высокополимеров должны гидролизироваться во много раз быстрее, чем в случае двухфазной структуры. Отсюда, наблюдая за скоростью гидролиза полисахарида, образующего, например, истинный или мицеллярный раствор, можно было сделать некоторые выводы в пользу той или иной структуры.

Этим методом нами были исследованы различные полисахариды. Ниже приводятся результаты применения его для исследования зольей и студней агар-агара. Как известно, последний в своей большей части состоит из полисахарида линейного строения, при количественном гидролизе которого образуется галактоза. На этом основании контроль за скоростью гидролиза агар-агара в наших опытах производился путем определения количества образующегося сахара. Выход сахара выражался в процентах от

максимального выхода сахара при количественном гидролизе агар-агара. Последний был получен нами по методу Кизеля и Семигановского для трудно гидролизующих полисахаридов и оказался равным 70%. Опыты по сравнительному гидролизу агар-агара производились в 10% серной кислоте. Золи агар-агара готовились смешением при соответствующей температуре (выше 80°) водного раствора агар-агара и серной кислоты, причем в результате смешения получался раствор, содержащий 10% серной кислоты и заданное количество агар-агара.

Приготавливавшиеся этим методом растворы даже с 10% агар-агара не застудневали при нормальной температуре и представляли собой мутные подвижные золи, не проявляющие признаков расслоения. Студни агар-агара готовились на воде и затем при нормальной температуре выдерживались в часто сменявшейся холодной 10% серной кислоте до тех пор, пока вся свободная вода студня заместится 10% кислотой. Обычно для этого требовалось от 6 до 8 час. Наблюдения показали, что такая обработка не влияет на устойчивость приготовленных студней. Насыщенные кислотой кусочки студня диаметром 2 мм в количестве 20 г помещались в 100-миллилитровую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и термометром, затем вводилось 50 мл предварительно нагретой 10% кислоты, и смесь при осторожном встряхивании быстро доводилась до заданной температуры. Последняя выдерживалась с точностью  $\pm 1^\circ$ . По окончании гидролиза смесь быстро охлаждалась, выдерживалась 3 часа для выравнивания концентраций в кусочках геля и окружающем растворе, после чего отбиралась проба жидкости для анализа на содержание сахара.

Для исследования описанным выше методом были приготовлены 5% золи агар-агара в 10% серной кислоте и подвергнуты гидролизу при температурах от 50 до 100°. Золи готовились быстрым смешением 10% растворов агар-агара в кипящей воде с 20% серной кислотой, температура которой подбиралась так, чтобы получалась смесь с заданной температурой. Результаты опытов можно видеть на рис. 1 А.

Рассмотрение этого рисунка показывает, что при всех исследованных температурах в первые 40 мин. гидролиз полисахарида протекает быстро, а затем резко замедляется. Количество легко гидролизующей фракции полисахарида в агар-агаре оказалось непостоянным и зависящим от температуры раствора. Чем выше температура раствора, тем больший процент полисахаридов агар-агара в золе поддается легкому гидролизу. Это явление можно объяснить тем, что во внешнем однородном золе агар-агара полисахарид находится в двух различных состояниях: легко и трудно гидролизующем. Соотношение между этими состояниями непостоянно и меняется с температурой раствора. Чем выше температура золя, тем больше образуется легко гидролизующей фракции полисахарида в растворе.

На основании приведенных выше соображений можно объяснить это явление одновременным существованием в золе гомогенного растворенных макромолекул полисахарида и коллоидных мицелл. Последние при повышении температуры постепенно распадаются на отдельные макромолекулы, образующие гомогенный раствор.

Примерное представление о соотношении молекулярно и мицеллярно растворенного полисахарида агар—агара в зависимости от температуры в исследованном золе можно получить из рис. 1 Б.

Совершенно иные результаты были получены при гидролизе в тех же условиях 5% студня и абсолютно сухого студня агар-агара. В этой серии опытов гидролиз агар-агара производился при различных температурах и постоянной продолжительности, равной 60 мин. Полученные выходы сахара приведены на рис. 2. На этом же рисунке приведена кривая 60-минутного гидролиза агар-агарового золя. Сравнение полученных кривых показывает, что количество легко гидролизующего компонента зависит не только от температуры, но и от коллоидного состояния агар-агара. При температурах выше 80°, т. е. выше точки плавления студня, все три кривые, отвечающие

состояниям золя и студня, совпадают. Ниже этой температуры кривые расходятся, причем расхождение увеличивается с понижением температуры. В отличие от золя, студень агар-агара содержит значительно меньше легко гидролизующего компонента, что указывает на увеличенное содержание в нем плотно упакованных, мицеллярных участков. Наименьшее количество легко гидролизумой

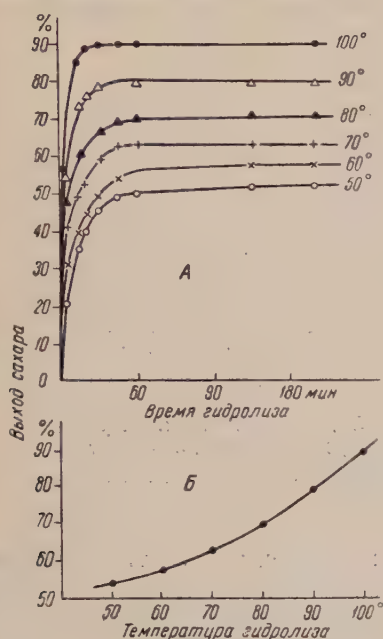


Рис. 1

Рис. 1. Выходы сахара при гидролизе 5% агар-агарового золя в 10% серной кислоте. А — при разных температурах и разной продолжительности реакции, Б — при разных температурах и продолжительности гидролиза 3 часа

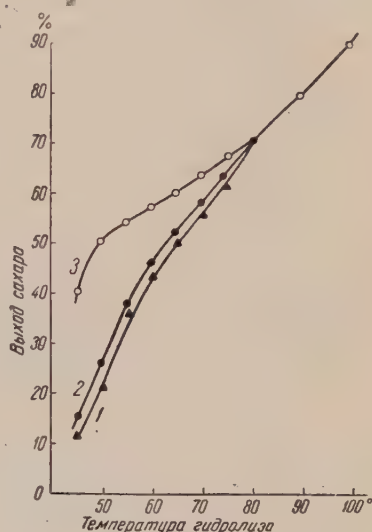


Рис. 2

Рис. 2. Сравнительные данные по выходу сахара при гидролизе студней и зольей агар-агара. Время гидролиза 60 мин. 1 — сухой студень, 2 — студень, 3 — раствор

фракции наблюдается в предварительно высушенном студне агар-агара. Этот опыт показывает, что структура студней агар-агара зависит от температуры его существования, причем относительный процент мицеллярной фракции непрерывно растет с понижением температуры.

Различное содержание легко гидролизующего компонента в студне и золе можно также наглядно видеть на рис. 3, где представлены результаты гидролиза при 50° золя студня и предварительно высушенного студня. Студень в этих условиях опыта не разрушался, сохраняя форму исходных кусочков. Приведенные на рисунке кривые показывают, что легко гидролизующий компонент в студне также практически полностью гидролизует в течение первых 60 мин. Дальше скорость гидролиза резко замедляется, несмотря на значительное количество оставшегося негидролизованного полисахарида. Аналогичные кривые были получены нами и для других температур.

Сохранение структуры геля после удаления из него легко гидролизующего компонента указывает на то, что скелет студня, спаянный из отдельных мицелл в сплошную трехмерную сетку, является гетерогенным образованием.

Интересные результаты были получены при применении этого метода исследования к агар-агаровым студням различной концентрации. В этой серии опытов были приготовлены на воде студни агар-агара 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0% концентрации, после чего содержащаяся в них вода была замещена 10% серной кислотой. Подготовленные таким методом образцы студня были гидролизированы 60 мин. при 50°. Полученные результаты приведены на рис. 4.



Одновременно были поставлены опыты по гидролизу в тех же условиях агар-агарового золь разной концентрации. Полученные данные также приведены на рис. 4. Сравнение полученных кривых показывает, что в золе разной концентрации соотношение легко и трудно гидролизующейся фракций полисахарида почти не изменилось, что указывает на относительную ста-

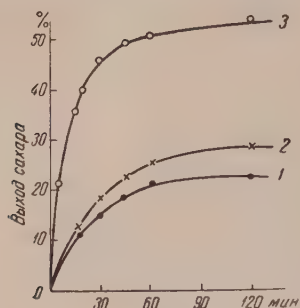


Рис. 3

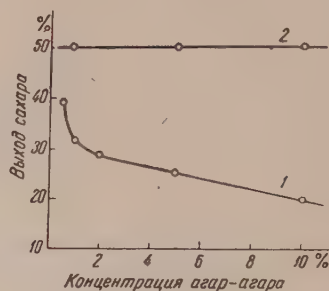


Рис. 4

Рис. 3. Выходы сахара при гидролизе 5% студней и золь агар-агара. Температура 50°. 1 — сухой студень, 2 — студень, 3 — раствор

Рис. 4. Выходы сахара при гидролизе агар-агаровых студней и золь различной концентрации. 1 — студень, 2 — раствор

бильность мицелл в растворе. В студне, наоборот, это соотношение непостоянно. Чем ниже концентрация студня, тем относительно больше в нем легко гидролизующейся компоненты. Однако даже в 0,5% студне еще 60% полисахарида находится в мицеллярном состоянии. Для выяснения вопроса об обратимости такой структуры мы подвергли медленной сушке разбавленные студни агар-агара. Полученные студни с повышенной концентрацией агар-агара сравнивались по способности гидролизаться со студнями той же концентрации, но приготовленными обычным способом. Поставленные опыты показали, что подсушенные и специально приготовленные студни одинаковой концентрации дают практически одинаковый выход сахара при гидролизе. Так например, 1% студень агар-агара при 50° в 10% серной кислоте в течение 60 мин. дал 31,64% сахара. Тот же студень, высушенный до содержания 2% сухого вещества, образовал в тех же условиях 29,61% сахара, а специально приготовленный 2% студень дал 29,0—29,3% сахара. Таким образом при высушивании студня относительное количество легко гидролизующегося компонента в нем уменьшается, а количество трудно гидролизующего увеличивается.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
гидролизной и сульфитно-спиртовой промышленности

Поступило  
28 IX 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Думанский, Учение о коллоидах, 1948, стр. 371 и др. <sup>2</sup> С. М. Липатов, Физико-химия коллоидов, 1948. <sup>3</sup> Н. И. Песков, Е. М. Александрова-Прейс, Курс коллоидной химии, 1948, стр. 310 и др. <sup>4</sup> В. А. Каргин, Тр. первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1945, стр. 60, 85. <sup>5</sup> В. И. Шарков, В. С. Муромцева, Г. Я. Парамонова, ЖПХ, 21, 1037, 1073 (1948); В. И. Шарков, Гидролиз. пром., 3, № 4, 5 (1950); В. И. Шарков, Сборн. Химия и физико-химия высокополимерных соединений, Изд. АН СССР, 1952, стр. 132.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. М. ЕГОРОВ, К. Г. КРАСИЛЬНИКОВ и Е. А. СЫСОЕВ

ТЕПЛОТЫ СМАЧИВАНИЯ ВОДОЙ СИЛИКАГЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ  
СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 6 X 1955)

В работе <sup>(1)</sup> было показано, что изотермы адсорбции как полярных молекул метилового спирта и фенола, так и неполярных — бензола на силикагелях, подвергавшихся термической обработке, не обладают свойством аффинности. Полученные данные указывают на уменьшение энергии адсорбции изученных веществ по мере дегидратации силикагеля. Поскольку одной из непосредственных энергетических характеристик поверхности является теплота смачивания, в этой работе мы провели исследования теплот смачивания водой различных силикагелей, относя теплоту смачивания к единице поверхности в зависимости от степени ее гидратации.

Объектами исследования являлись: силикагель К-2, полученный гидролизом  $\text{SiCl}_4$  <sup>(2)</sup> ( $S = 695 \text{ м}^2/\text{г}$ ), и тщательно очищенные образцы промышленного силикагеля КСК-2 ( $S = 400 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и КСК-1 ( $S = 275 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Все образцы прокаливались на воздухе при каждой из намеченных температур в течение 24 час. Навески полученных образцов помещались в калориметрические ампулки, которые откачивались до давления  $5 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. и отпаивались затем под вакуумом.

Температура откачки устанавливалась равной температуре обработки образцов на воздухе, но не превышала  $300^\circ$ . Одновременно откачивались ампулки с навесками силикагеля для определения потери при прокаливании, которая принималась равной общему содержанию воды в силикагеле. Прокаливание силикагеля для этой цели проводилось при температуре  $1250^\circ$  до постоянного веса. Теплоты смачивания определялись в калориметре с постоянным теплообменом <sup>(3)</sup>. Измерение удельных поверхностей всех образцов производилось по методу БЭТ из изотерм адсорбции азота при температуре его кипения <sup>(4)</sup>.

На рис. 1 представлены полученные данные, пересчитанные на  $1 \text{ м}^2$  поверхности образцов, в зависимости от температуры прокаливания. Кривые теплот смачивания имеют максимум между  $200$  и  $300^\circ$ , наблюдавшийся также в работе <sup>(5)</sup>, который отвечает освобождению поверхности от молекул адсорбированной воды и началу ее последующей дегидратации. Подобный вывод находится в соответствии с данными, полученными при исследовании

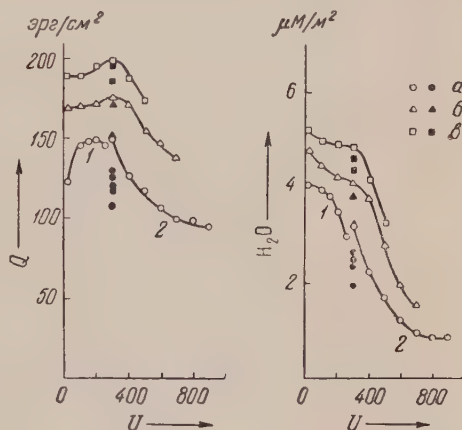


Рис. 1. Теплоты смачивания водой и содержание воды для силикагелей К-2 (а), КСК-2 (б), КСК-1 (в) в зависимости от температуры их прокаливания. Черные точки соответствуют вторично гидратированным образцам. Цифры у нижних кривых означают отдельные серии измерений

инфракрасных спектров силикагеля в процессе его термической дегидратации для температуры около  $300^{\circ}$  <sup>(6)</sup>. Начиная с температуры  $300^{\circ}$  и выше, содержание структурной воды и теплота смачивания падают; при этом падение содержания воды, т. е. уменьшение гидратации поверхности, происходит в значительно большей степени, чем соответствующее уменьшение теплоты смачивания. Так как при пересчете результатов опытов на  $1 \text{ м}^2$  изменение теплоты смачивания и процессы дегидратации поверхности силикагеля, вызванные уменьшением его поверхности в результате спекания, исключаются, можно считать в соответствии со схемами, приведенными в работе <sup>(2)</sup>, что при этом происходит прогрессивная дегидратация поверхности силикагеля. Этот процесс заканчивается при температуре около  $700^{\circ}$ , после чего содержание воды и, соответственно, теплота смачивания остаются практически постоянными. Выделение воды в этом случае идет в основном за счет сокращения поверхности. При более высоких температурах прокаливания, начиная с  $1000^{\circ}$ , поверхность силикагеля (К-2) падает до нескольких кв. метров, при этом измеряемые эффекты находятся уже на границе чувствительности примененных методов. Данные <sup>(6)</sup> для силикагеля, прокаленного при  $1000^{\circ}$ , указывают, что и при этой температуре не происходит еще полной дегидратации поверхности. Необходимо отметить, что процессы дегидратации, а также и гидратации поверхности силикагеля протекают чрезвычайно медленно и полученные в каждом отдельном случае состояния, даже при длительной обработке (до 5 суток), не являются равновесными.

Данные, полученные в настоящей работе, а также сделанные нами ранее наблюдения указывают на то, что между величиной поверхности силикагеля и содержанием структурной воды нет прямой пропорциональности. Содержание воды на единицу поверхности с увеличением поверхности кремнезема заметно уменьшается. При совершенно идентичных условиях подготовки образцов с различной величиной удельной поверхности мы не получили в результате поверхности одинаковой степени гидратации, как это следует из рис. 1. Следовательно, большей поверхности соответствует меньшая степень ее гидратации, и наоборот. Одинаковая степень гидратации в этом случае может быть достигнута лишь путем прокаливания силикагелей с малой поверхностью при более высоких температурах. Наиболее гидратированную поверхность имел образец КСК-1. Доля поверхности, приходящаяся в этом случае на одну ОН-группу, составляет около  $19,0 \text{ \AA}^2$ . Наименее гидратированной поверхностью обладал силикагель К-2, для которого доля поверхности, приходящаяся на одну ОН-группу, составляла  $26 \text{ \AA}^2$ . Таким образом, поверхность двух из исследованных силикагелей и, вероятно, также и третьего (КСК-1) неоднородна, она состоит из отдельных участков или мест по крайней мере двух различных типов. Аналогичный вывод о природе поверхности силикагеля на основании совершенно иных соображений был сделан в работе <sup>(7)</sup>.

Поскольку степень гидратации поверхности и, соответственно, теплота смачивания не являются однозначной функцией температуры прокаливания, представлялось интересным получить зависимость непосредственно между этими величинами. На рис. 2 подобная зависимость построена по данным, приведенным на рис. 1. Как следует из рис. 2, теплоты смачивания каждого из образцов силикагеля выражаются кривыми с максимумом, левые ветви которых представляют собой прямые, соответствующие термически дегидратированным образцам, правые ниспадающие ветви — образцам, обработанным при низких температурах и содержащим некоторое количество адсорбированной воды. Максимумы на этих кривых соответствуют предельно гидратированной при данных условиях обработки поверхности, освобожденной от молекул адсорбированной воды. Это состояние, принятое нами за нормальное или стандартное состояние поверхности, достигалось, в соответствии с его определением, результатами наших опытов, а также выводами из работы <sup>(6)</sup>, обработкой всех образцов в указанных выше условиях при температуре  $300^{\circ}$ .

Известно, что поверхность силикагелей, прокаленных при более высоких температурах, соприкасаясь с водой, способна снова гидратироваться<sup>(8)</sup>. Наши измерения показывают, что при этом степень гидратации поверхности резко увеличивается по сравнению с исходным образцом, оставаясь, однако, во всех случаях ниже степени гидратации стандартного образца, обработанного при 300°, т. е. процесс гидратации термически дегидратированной поверхности является в условиях наших опытов необратимым. Эти результаты находятся в соответствии с данными, полученными при исследовании

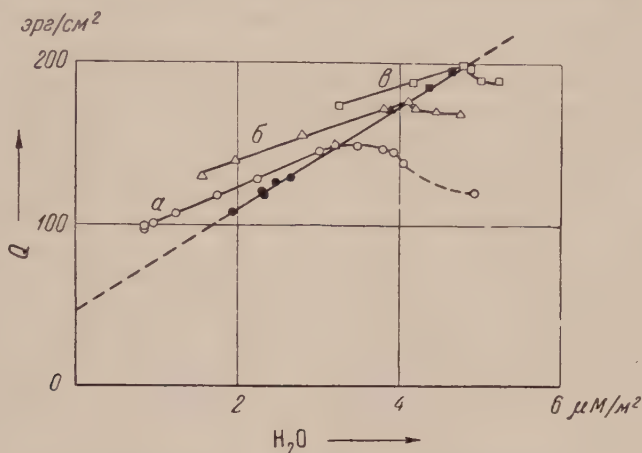


Рис. 2. Зависимость теплоты смачивания поверхности силикагеля от степени ее гидратации. *а* — образец К-2, *б* — образец КСК-2, *в* — образец КСК-1. Черные точки соответствуют вторично гидратированным образцам

изотерм адсорбции на предварительно термически обработанном и затем гидратированном силикагеле<sup>(1)</sup>.

Если предположить, что энергетические свойства гидратированных и дегидратированных участков поверхности силикагеля не зависят от их соотношения, т. е. от степени гидратации, то теплота смачивания  $Q$ , отнесенная на 1 м<sup>2</sup> такой поверхности, будет равна:

$$Q = q_1 S_1 + q_2 S_2,$$

где  $q_1$  — теплота смачивания 1 м<sup>2</sup> полностью дегидратированной поверхности;  $q_2$  — теплота смачивания 1 м<sup>2</sup> полностью гидратированной поверхности, а  $S_1$  и  $S_2$  представляют собой, соответственно, доли этих поверхностей, т. е.  $S_1 + S_2 = 1$ .

Из этого соотношения следует, что теплота смачивания должна быть линейной функцией степени гидратации поверхности. Поскольку выбранное нами стандартное состояние поверхности силикагеля соответствует предельной ее гидратации, то при смачивании такой поверхности в калориметре имеет место лишь физический процесс, не сопровождающийся вторичными химическими процессами, связанными с дополнительной гидратацией поверхности. Таким образом, соединяя точки, соответствующие стандартной обработке как исходных, так и вторично гидратированных образцов, мы получим зависимость «чистой» теплоты смачивания поверхности силикагеля водой, от степени ее гидратации. Из рис. 2 следует, что эта зависимость в пределах точности измерений выражается прямой линией.

Как уже указывалось, поверхность силикагелей, прокаленных при температурах выше 300°, при соприкосновении с водой снова гидратируется, при этом в калориметре, помимо теплоты смачивания, выделяется также теплота дополнительной гидратации поверхности. Этим объясняется тот факт, что при одинаковой степени гидратации поверхности, термически де-



гидратированная поверхность выделяет при смачивании ее водой больше тепла, чем поверхность, полученная при стандартных условиях. Разность между этими величинами, представляющая собой теплоту гидратации поверхности, будет тем больше, чем больше данное состояние отличается от стандартного. Поскольку прямолинейные ветви теплот смачивания всех исследованных термически дегидратированных силикагелей можно считать практически параллельными, при удалении с поверхности различной степени гидратации равных количеств структурной воды в процессе смачивания выделяются равные теплоты гидратации.

Экстраполяция прямой стандартных состояний до пересечения с осью ординат дает значение  $q_1$  — теплоты смачивания полностью дегидратированной поверхности кремнезема, не способной к гидратации, равное  $50 \text{ эрг/см}^2$ . Это состояние поверхности не может быть получено экспериментальным путем, хотя подобная поверхность всегда входит в состав частично дегидратированной поверхности силикагелей. Полностью гидратированной поверхности в случае исследованных образцов мы, повидимому, не получили; такую поверхность следует искать у образцов с малой удельной поверхностью.

Как показывают полученные нами данные, теплота смачивания единицы поверхности кремнезема меняется в зависимости от степени гидратации этой поверхности весьма значительно: от  $110$  до  $200 \text{ эрг/см}^2$ . Отсюда следует, что теплота смачивания единицы поверхности силикагеля не может быть выражена одним числом. Поскольку такие «абсолютные» величины (<sup>9,10</sup>) были получены в предположении о независимости или малой зависимости теплоты смачивания силикагеля от степени гидратации поверхности, эти величины (например, для воды  $-215 \text{ эрг/см}^2$ ) могут иметь лишь относительное значение применительно к исследованному образцу силикагеля и использованной для этого методике подготовки образца. Полученные нами данные указывают также на то, что изотермы адсорбции паров воды на силикагелях с различной величиной удельной поверхности, обработанных при одинаковых условиях, повидимому, не будут обладать свойством аффинности.

Так как гидратация поверхности кремнезема зависит от ряда факторов, в том числе и от удельной поверхности, с целью оценки последней для различных силикагелей нельзя воспользоваться ни теплотой смачивания, ни данными по содержанию структурной воды в отдельности. Установленная нами зависимость между теплотой смачивания, степенью гидратации и величиной удельной поверхности кремнезема позволяет найти любую из этих величин, если известны две остальные. Приведенная на рис. 2 прямая может быть, в частности, использована для определения удельных поверхностей силикагелей.

Авторы выражают глубокую благодарность Б. В. Ильину и В. Ф. Киселеву за поддержку этой работы и обсуждение результатов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
23 IX 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Киселев, К. Г. Красильников, Л. Н. Соболева, ДАН, 94, 85 (1954). <sup>2</sup> А. В. Киселев, Колл. журн., 2, 17 (1936). <sup>3</sup> В. Ф. Киселев, ДАН, 89, 113 (1953). <sup>4</sup> В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, ЖФХ, 22, 710 (1951). <sup>5</sup> F. E. Bartell, E. G. Almy, J. Phys. Chem., 36, 475 (1932). <sup>6</sup> Н. Г. Ярославский, ЖФХ, 24, 68 (1950). <sup>7</sup> Г. П. Рыхликов, Б. П. Брунс, ЖФХ, 13, 502 (1939). <sup>8</sup> С. П. Жданов, ДАН, 68, 99 (1949). <sup>9</sup> А. В. Киселев, Н. Н. Микос и др., ЖФХ, 11, 1224 (1947). <sup>10</sup> А. В. Киселев, К. Г. Красильников и др., ЖФХ, 26, 986 (1952).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. И. КАГАНОВИЧ, М. А. ГЕРОВИЧ и Э. Х. ЕНИКЕЕВ

**О МЕХАНИЗМЕ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА  
ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 X 1955)

Изучение механизма кислородного перенапряжения и выбор металлов, которые могут быть использованы для изучения данного процесса, затрудняются растворением большинства металлов в кислотах и окислением их поверхности при анодной поляризации. Наиболее надежные результаты в кислых растворах получены на гладкой платине. В ряде работ, особенно советских авторов (<sup>1-5</sup>), было показано, что степень окисленности платинового электрода заметно изменяет его электрохимические свойства и оказывает существенное влияние на механизм выделения кислорода.

Большинство исследователей (<sup>6-11</sup>), изучавших зависимость перенапряжения кислорода от плотности тока в водных растворах серной кислоты на гладкой платине, наблюдали полулогарифмическую зависимость, удовлетворяющую уравнению Тафеля, но, в отличие от процесса катодного выделения водорода, сохраняющуюся лишь в узком интервале плотностей тока. Поляризационные кривые, полученные при изучении процесса выделения кислорода, во многих случаях состоят из нескольких участков с различными наклонами. Особенно характерно это для концентрированных кислот (<sup>12, 13</sup>). Вопрос о механизме выделения кислорода из последних при больших плотностях тока изучен совсем мало, хотя известно, что получение надсерной кислоты и ее солей и ряд других промышленных анодных процессов проводятся именно в этих условиях.

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования механизма выделения кислорода на гладком платиновом аноде из концентрированных растворов хлорной и серной кислот, проведенного частично в 1952 г. и продолженного в 1954 г.

Поляризационные кривые снимались в ячейке с разделенными посредством кранов анодным и катодным пространствами. Анодом служила платиновая проволоочка площадью  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ . В качестве катодов, симметрично расположенных с двух сторон от анода, использовалась платиновая сетка.

Снятию поляризационных кривых предшествовала активация анода, которая достигалась следующим образом: сначала на несколько минут электрод опускался в теплый раствор азотной кислоты (1 : 2), а затем несколько раз попеременно анодно и катодно по 10 мин. поляризовался током  $2 \cdot 10^{-4} \text{ а}$  в 1 *н* серной кислоте, тщательно промывался дважды перегнанной водой и устанавливался в поляризационной ячейке с испытуемым раствором. После некоторой выдержки при низкой плотности тока, в течение которой устанавливалось устойчивое значение потенциала, снималась кривая при повышении плотности тока в интервале от  $0,7 \cdot 10^{-5}$  до  $0,7 \text{ а/см}^2$ . Каждая точка кривой выдерживалась по 1,5—2 мин. для достижения постоянства потенциала.

Серная и хлорная кислоты были предварительно очищены двойной перегонкой. В растворах этих кислот были сняты поляризационные кривые в следующих концентрациях: 1; 7; 10 и 15 *н* для серной кислоты и 1,32; 2,9; 5 и 9,8 *н* для хлорной кислоты.

Все опыты проводились при температуре 20—22°. Так как кислородный электрод трудно реализуем, измерение потенциала производилось против водородного электрода в испытуемом растворе. Результаты измерений представлены на рис. 1 и 2, на которых по оси абсцисс отложены логарифмы плотности тока, а по оси ординат — значения перенапряжения кислорода  $\eta$ .

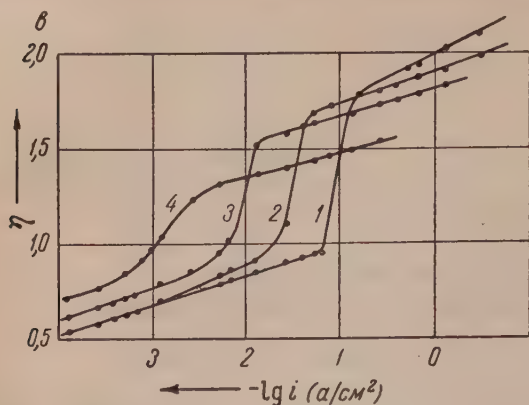


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые платинового электрода в хлорной кислоте. 1 — 1,32 н; 2 — 2,9 н; 3 — 5,0 н; 4 — 9,8 н

иса и Рендала (<sup>14</sup>), а для серной кислоты взята из справочных таблиц (<sup>15</sup>).

Из рис. 1 и 2 видно, что в случае обеих кислот кривые перенапряжения — логарифм плотности тока имеют три ясно выраженных участка, характеризующихся различным углом наклона к оси абсцисс.

Рассмотрим сначала серию кривых, снятых для хлорной кислоты (рис. 1). До значения перенапряжения, равного 0,8—0,9 в, сохраняется линейная зависимость потенциала от плотности тока. Тангенс угла наклона равен 0,16. При достижении перенапряжения 0,8—0,9 в (потенциал 2,15—2,2 в) дальнейшее возрастание тока вызывает резкий рост перенапряжения в узком интервале плотностей тока. Значение плотности тока, при котором изменяется наклон кривой, уменьшается с ростом концентрации кислоты, как это видно из табл. 1

Таблица 1

Конц. хлорной к-ты в г-экв./л.	Плотность тока в а/см²	Перенапряж., при котор. изменяется наклон кривой, в в	$\Delta\eta$
1,32	$6,6 \cdot 10^{-2}$	0,93	0,80
2,9	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,90	0,72
5,0	$5,3 \cdot 10^{-3}$	0,91	0,64
9,8	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,84	0,48

Поляризационная кривая, полученная при изменении тока в обратном направлении (от больших плотностей тока к малым) после снятия обыч-

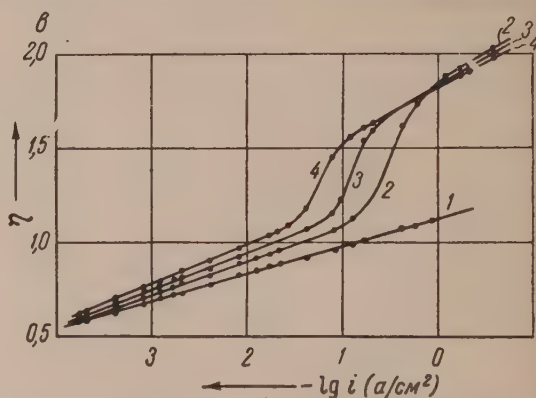


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые платинового электрода в серной кислоте. 1 — 1 н; 2 — 7 н; 3 — 10 н; 4 — 15 н

За резким ростом перенапряжения следует верхний прямолинейный участок с наклоном, близким по значению к наклону нижней части кривой. Рост перенапряжения  $\Delta\eta$ , соответствующий переходу от нижнего к верхнему участку поляризационной кривой, при заданном токе заметно снижается с повышением концентрации кислоты. Данные, характеризующие этот эффект, приведены в табл. 1.

ной кривой, сходна по виду с последней. Однако прямой и обратный ход их не совпадают, образуя гистерезисную петлю.

На рис. 2 представлены поляризационные кривые, полученные в концентрированных растворах серной кислоты. Из рисунка видно, что резкое возрастание перенапряжения начинается в этом случае при достижении значения, равного 1,05—1,1 в. Как и для хлорной кислоты, в области нижнего участка кривой наблюдается рост перенапряжения с увеличением концентрации кислоты.

Сопоставление кривых, полученных для растворов хлорной и серной кислот с близкими значениями активности воды (см. рис. 3), показывает, что резкое возрастание перенапряжения в серной кислоте наступает при более высоких плотностях тока, чем в хлорной. Наблюдаемое в хлорной кислоте при увеличении концентрации аниона снижение перенапряжения в области больших анодных поляризаций в случае серной кислоты выражено менее четко.

На основании полученных экспериментальных данных представляется возможным высказать следующие соображения. Полученная нами в области плотностей тока, соответствующих нижнему участку кривой, зависимость перенапряжения от концентрации кислоты или от активности воды указывает на то, что кинетику процесса нельзя истолковать, предполагая, что скорость выделения кислорода зависит только от скорости распада поверхностных окислов, потенциал которых полностью определяет величину  $\eta$ , так как в этом случае перенапряжение не зависело бы от состава раствора. Иначе говоря, среди медленных стадий процесса наряду с другими надо учитывать разряд молекул воды.

Рост перенапряжения в сравнительно узком интервале плотностей тока связан, вероятно, с изменением состояния поверхности электрода. Нам представляется возможным объяснить рост перенапряжения на этом участке кривой, используя представления, аналогичные тем, которые были применены А. Н. Фрумкиным и Н. А. Аладжаловой <sup>(16)</sup> для случая водородного перенапряжения на палладии. А именно, можно предположить, что при наличии замедленной электрохимической стадии, увеличение степени заполнения поверхности электрода адсорбированным продуктом реакции, т. е. в данном случае связанным кислородом, должно привести к возрастанию перенапряжения на величину, близкую к равновесному потенциалу адсорбированного слоя. Сходная с наблюдаемой нами форма поляризационных кривых, полученных Хиклингом и Хиллом <sup>(11)</sup> в щелочном растворе на палладии и золоте, объяснена в работе <sup>(17)</sup> изменением энергии связи  $\text{Me} - \text{OH}$  при образовании высших окислов.

Иное истолкование этому явлению дали Н. А. Изгарышев и Е. А. Ефимов <sup>(13)</sup>, считавшие причиной роста перенапряжения в концентрированных растворах серной кислоты ( $>7 \text{ н}$ ) образование надсерной кислоты. Укажем, что такое объяснение противоречит нашим данным, согласно которым в растворах хлорной кислоты, не образующей при электролизе надкислот, наблюдается такой же ход поляризационных кривых, как и в серной кислоте. Образование надсерной кислоты является не причиной, а скорее следствием повышения анодного потенциала.

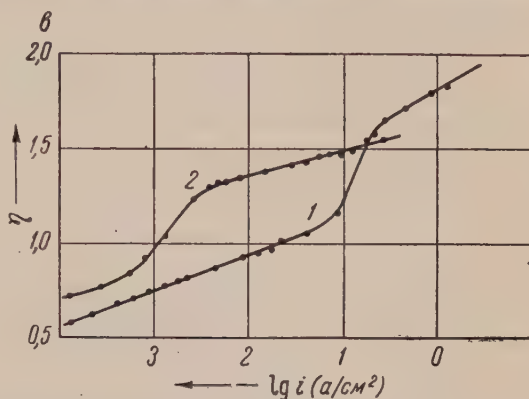


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые платинового электрода. 1 — в 10 н серной кислоте, 2 — в 6,8 н хлорной кислоте



Более детальный анализ полученных нами поляризационных кривых показывает, что возрастание степени окисления поверхности платины, вызывающее быстрый рост перенапряжения, происходит при участии аниона кислоты. Особенно четко влияние аниона обнаруживается в различии значений плотностей тока, при которых начинается резкий рост перенапряжения для растворов серной и хлорной кислот с одинаковой активностью воды (рис. 3), а также в зависимости этих значений и величины  $\Delta\eta$  от концентрации аниона кислоты.

В дальнейшем мы предполагаем проверить представление об участии аниона кислоты в процессе выделения кислорода при больших анодных поляризациях, применяя тяжелый кислород, что оказалось весьма эффективным при выяснении механизма ряда анодных процессов.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы, которыми мы пользовались при обсуждении настоящей работы.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
5 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., 5, 773 (1936).  
<sup>2</sup> Н. А. Федотов, Кандид. диссертация, Инст. им. Карпова, М., 1940. <sup>3</sup> Ц. И. Залкинд, Б. В. Эршлер, ЖФХ, 25, 565 (1951). <sup>4</sup> В. И. Гинзбург, В. И. Веселовский, ЖФХ, 24, 366 (1950). <sup>5</sup> В. И. Веселовский, Т. И. Борисова, ЖФХ, 27, 1195 (1953). <sup>6</sup> W. A. Caspari, Zs. phys. Chem., 30, 89 (1899).  
<sup>7</sup> J. B. Westhaver, Zs. phys. Chem., 51, 65 (1905). <sup>8</sup> S. Glasston, J. Chem. Soc., 123, 1745 (1923). <sup>9</sup> F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc., A 126, 107 (1930).  
<sup>10</sup> В. А. Ройтер, Р. Б. Ямпольская, ЖФХ, 9, 763 (1937). <sup>11</sup> A. Hickling, S. Hill, Discuss. Farad. Soc., 236, 254 (1947); Trans. Farad. Soc., 46, 550 (1950).  
<sup>12</sup> И. Я. Ривлин, Кандид. диссертация, ЛГУ им. Жданова, 1951; В. Л. Хейфец, И. Я. Ривкин, ЖПХ, 28, 12, 129 (1955). <sup>13</sup> Н. А. Изгарышев, Е. А. Ефимов, ЖФХ, 27, 130, 310 (1953). <sup>14</sup> В. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, 1936. <sup>15</sup> В. Е. Сонвай, Electro-Chemical Data, p. 38, 1952. <sup>16</sup> А. Н. Фрумкин, Н. А. Аладжалова, ЖФХ, 18, 11, 493 (1944).  
<sup>17</sup> P. Rüetschi, P. Dalanay, J. Chem. Phys., 23, 3, 556 (1955).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. ЛОШКАРЕВ и М. П. СЕВРЮГИНА

О НОВОЙ ГРУППЕ ИНГИБИТОРОВ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ  
МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 21 X 1955)

Подавляющее большинство катодных процессов весьма чувствительно к добавкам к электролиту органических поверхностно-активных веществ, образующих на электродах молекулярные или ионные адсорбционные слои. Даже незначительное количество некоторых из них может затормозить или практически полностью подавить течение электродной реакции в значительном диапазоне потенциалов. Такое повышение степени необратимости процесса в свою очередь резко отражается на ряде важнейших его показателей, как структура катодных отложений, протекание сопутствующих реакций, выход по току, удельный расход электроэнергии и т. п.

Действие органических добавок к электролиту имеет исключительное значение в электрохимической технологии и в последние годы усиленно изучается<sup>(1)</sup>. Кругом таких исследований охвачены поверхностно-активные соединения многих классов, в том числе фенолы, жирные и ароматические спирты и кислоты, камфены, эфиры, замещенные аммония, сульфокислоты и т. д.

Поскольку влияние добавок связано с их поверхностной активностью, представляло интерес исследовать некоторые новые поверхностно-активные вещества, применяемые в качестве эмульгаторов и смачивателей в флотации, крашении и других процессах. Мы обратили внимание на большой класс новых веществ, выпускаемых в настоящее время в СССР, США, Германии и некоторых других странах в больших масштабах. К ним относятся ОП-4, ОП-7, ОП-10, ОС-20, стеорокс, выравниватель «А» (СССР), перегали, игепали, леонили, эмульфоры и др.<sup>(2)</sup>

Все эти соединения, являющиеся продуктами конденсации окиси этилена, однотипны и представляют собой комбинацию жирного или ароматического радикалов с цепью, состоящей из различного числа групп  $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}-$ , число которых колеблется от 4 до 20. В качестве радикалов служат жирные кислоты (стеорокс 6), высшие жирные спирты (перегаль, ОС-20) и фенолы (ОП). Наименьшее число сконденсированных групп  $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}-$  содержат ОП-4 и стеорокс, наибольшее ОС-20. Типичным представителем этого типа соединений является леониль ОХ ( $\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ ), 20% водный раствор которого выпускается под названием перегалья.

Строение этих соединений и литературные данные о необычной эффективности действия как смачивателей позволили предположить, что введение их в электролит должно приводить к резкому изменению кинетики электродных процессов. Сдвиги полярографической волны восстановления  $\text{O}_2$  и  $\text{Zn}^{++}$  под влиянием близкой по составу добавки наблюдали Бонтинг и Ауссен<sup>(3)</sup>. Результаты исследований тормозящего действия этих веществ на ряд электродных реакций на ртути, а также на электрокристаллизацию металлов и, наконец, данные об их адсорбции на электродах излагаются ниже.

На рис. 1 представлены полярограммы разряда ионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Sn}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Как видно, введение ОС-20 приводит к резкому торможению разряда ионов  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$  и  $\text{Zn}^{++}$ . Меньшим, но все же значи-

тельным торможением сопровождается выделение меди и олова. Практически совершенно проницаемым является адсорбционный слой ОС-20 для ионов серебра, скорость разряда которых во всем диапазоне потенциалов определяется диффузионными процессами.

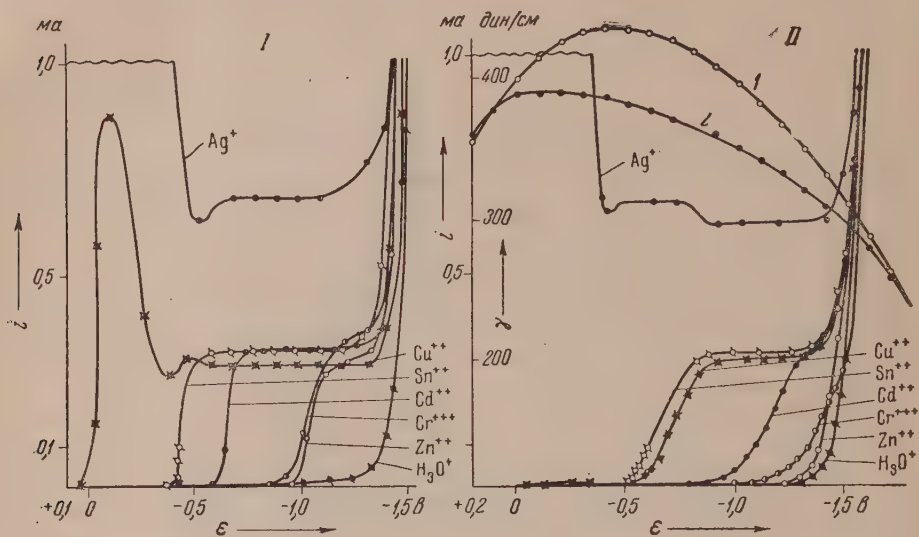


Рис. 1. Полярограммы катодного выделения металлов и водорода из чистых растворов (I) и с добавкой 2 г/л ОС-20 (II). Концентрация разряжающихся ионов 0,05 н. Фон 1,0 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 1 — электрокапиллярная кривая для чистого 1,0 н  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2 — то же для раствора с добавкой ОС-20

Характерным для действия ОС-20 является наличие значительной области торможения, заканчивающейся при потенциалах  $\epsilon = -1,4 \div -1,5$  в. Поскольку обычно такие случаи были характерны лишь для добавок поверхностно-активных веществ катионного типа, а по литературным данным вся эта группа веществ, за исключением выравнивателя «А», представляет собой, повидимому, неионогенные вещества, то для проверки полученных результатов нами были измерены соответствующие электрокапиллярные кривые. Результаты представлены на рис. 1, II и даны в той же шкале потенциалов.

Как легко видеть, область адсорбции ОС-20 (понижение поверхностного натяжения) расположена между значениями  $\epsilon +0,1$  и  $-1,7$  в, т. е. захватывает значительный диапазон потенциалов, соответствующих отрицательному заряду поверхности. Эта особенность представляет не только большой теоретический, но и практический интерес, поскольку указывает на возможность сближения действия этих добавок с катионными, введение которых в раствор в большинстве случаев приводит к наибольшим торможениям процесса. Нами изучена область адсорбции ряда различных продуктов конденсации окиси этилена путем измерения поверхностного натяжения и электрической емкости двойного слоя (см. рис. 2). Из электрокапиллярных кривых видно, что адсорбционные свойства всей этой группы соединений близки друг к другу и резко отличаются от свойств типичных молекулярных добавок.

Наименьшая область адсорбции наблюдается для стеорокса и ОП-7 (от 0,0 до  $-1,4$  в). Для остальных добавок, включая и перегаль, область адсорбции начинается от  $+0,1$  и продолжается до  $-1,7$  в, или по отношению к нулевой точке ртути от  $+0,6$  до  $-1,2$  в. Меньшая адсорбируемость стеорокса и ОП-7 связана с образованием, наряду с истинными, главным образом коллоидных растворов, что является следствием недостаточного количества групп  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ , определяющих их растворимость в  $\text{H}_2\text{O}$ .

Измерение емкости двойного электрического слоя приводит в общем

к совпадающим с электрокапиллярными измерениями результатам, хотя пик десорбции в случае ОП-10 расположен при  $-1,8$  в, что соответствует более отрицательному значению потенциала десорбции. Значительное увеличение емкости двойного слоя, указывающее на явное ослабление адсорбционной пленки ОП-10, наблюдается с  $-1,6$  в, т. е. на  $0,2$  в раньше фиксируемого нами потенциала десорбции.

Проведенное нами определение поверхностного натяжения при различных значениях pH показало, что адсорбция ОП-10 в области отрицательного заряда поверхности ртути несколько возрастает с увеличением кислотности раствора, что может являться следствием частичного образования в кислых

растворах катионной формы за счет присоединения протона. В связи с последним нужно отметить высказанное Вурцшмиттом<sup>(4)</sup> предположение об образовании продуктами конденсации окиси этилена нестойких соединений с катионами щелочноземельных (Ca, Mg) металлов.

Область адсорбции выравнивателя «А» заканчивается при несколько более отрицательном потенциале ( $-1,9$  в), что хорошо видно по кривой емкости двойного слоя. Представляя собой, благодаря введению в цепь сконденсированной окиси этилена группы  $-\dot{N}R_3$ , сильное основание, катион выравнивателя «А» сохраняет свои адсорбционные свойства при любых значениях pH и, следовательно, может быть использован в качестве ингибитора электродных процессов не только в кислых, но и в нейтральных и щелочных растворах. Вместе с тем при  $pH \geq 7$  область торможения несколько распространяется в сторону положительных значений потенциала (см. рис. 3), что, повидимому, связано с уменьшением описанного выше эффекта присоединения протона или частичным появлением молекулярной формы.

Тормозящее действие продуктов конденсации окиси этилена начинается с весьма небольших концентраций. Так, введение  $0,1$  г/л выравнивателя «А» значительно изменяет полярографическую волну кадмия и еще более резко действует на цинк (см. рис. 3). Дальнейшее увеличение концентрации приводит в обоих случаях к полному подавлению волны, которая сливается с кривой разряда ионов водорода. В нейтральных растворах сдвиг полярографической волны цинка настолько велик, что выход за предельный ток диффузии происходит лишь при  $\epsilon = -1,75$  в, т. е. при заметном понижении плотности адсорбционной пленки.

Специфичность действия рассмотренных добавок на различные электродные реакции указывает на активационный механизм проникновения разряжающихся ионов через их адсорбционные слои на электродах. Зависимость «адсорбционного тока» от потенциала позволяет утверждать, что здесь реализуется случай торможения, рассмотренный А. Н. Фрумкин<sup>(1)</sup>, когда дополнительный потенциальный барьер расположен внутри двойного слоя.

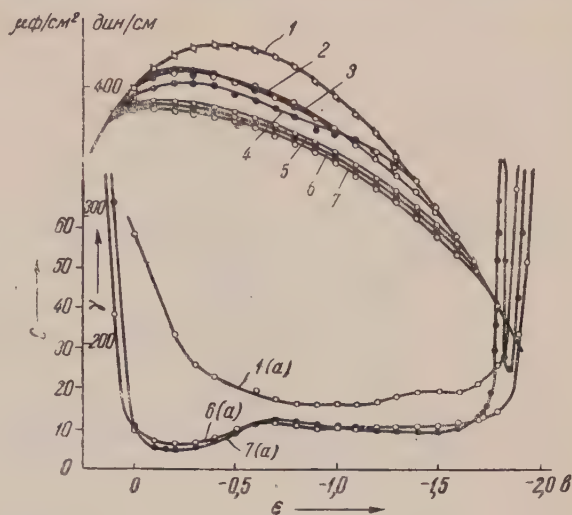


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения и емкости двойного слоя (а) от потенциала для растворов  $1,0$  н  $Na_2SO_4$ . Добавки (2 г/л): 1 — чистый раствор; 2 — стео-рокс 6; 3 — перегазь; 4 — ОП-7; 5 — ОС-20; 6 — ОП-10; 7 — выравниватель «А»



Вследствие очень резкого торможения при разряде ионов кадмия и цинка подъем тока совершается лишь вблизи потенциала десорбции по мере по-

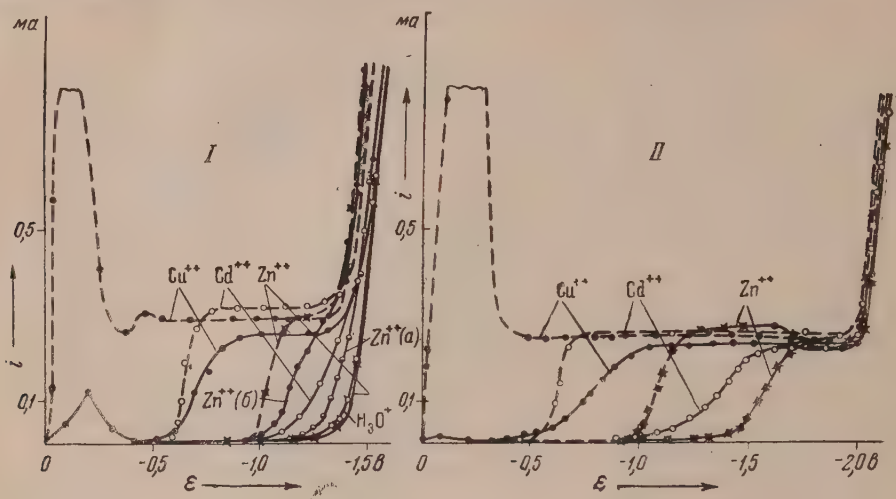


Рис. 3. Полярограммы выделения Cu, Cd и Zn из растворов 1,0 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (I) и 1,0 н  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (II). Концентрация разряжающихся ионов 0,05 н. Пунктир — чистые растворы; сплошные линии — растворы с добавкой 2 г/л выравнителя «А» (в опытах а и б — 0,1 и 0,05 г/л)

нижения поверхностной плоскости адсорбционной пленки (5). Введение в раствор продуктов конденсации окиси этилена резко затормаживает также и процессы электрокристаллизации металлов.

Поляризация при электрокристаллизации олова, цинка и кадмия. Температура 15°; плотность тока 10 ма/см<sup>2</sup>; концентрация добавки 2 г/л. Состав электролитов: 1)  $\text{SnSO}_4$  0,25 н,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,0 н; 2)  $\text{ZnSO}_4$  0,5 н,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 н; 3)  $\text{CdSO}_4$  0,5 н,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 н

Добавка	Sn	Zn	Cd
	Катодная поляризация в		
Перегазь . . . . .	—0,403	—0,468	—0,641
ОП-10 . . . . .	—0,344	—0,541	—0,641
Выравниватель «А» . . . . .	—0,383	—0,632	—0,706
Чистые растворы . . . . .	—0,014	—0,125	—0,020

большинства изученных добавок на осаждение олова, а также влияние ОП-10 и выравнивателя «А» на электрокристаллизацию цинка и кадмия.

Днепропетровский химико-технологический институт им. Ф. Э. Дзержинского Поступило 15 X 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. В. Михайлов, Усп. хим., 20, 2 (1951); А. Н. Фрумкин, ДАН, 85, № 2 (1952); М. Лошкарёв, А. Крюкова, ЖФХ, 23, 209, 1459 (1949); М. Лошкарёв, А. Крюков, А. Крюкова, ЖФХ, 23, 221 (1949); Ю. Ю. Матулис, А. И. Бодневас, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 4. <sup>2</sup> Hoyt P. B. 3868. Office of Technical Services, Dept. of Commerce; J. Nüsslein, Melland Textilber., 18, 248 (1937); G. Krüger, Klepzig's Textil-Z., 41, 58 (1938); Обмен техническим опытом, Сборн. 86, Гизлегпром, 1952. <sup>3</sup> S. J. L. Bonting, B. S. Ausse, Rec. trav. chim., 73, 6 (1954). <sup>4</sup> B. Wurzschildt, Zs. anal. Chem., 130, 105 (1950). <sup>5</sup> М. А. Лошкарёв, ДАН, 82, № 4 (1950).



Б. Ф. МАРКОВ

# ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ ТЕРМОЦЕПЕЙ С РАСПЛАВЛЕННЫМИ СОЛЯМИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 5 X 1955)

Термоцепи с твердыми солями, типа  $Me_{T+dT} | Me_X | Me_T$ , были предметом экспериментальных и теоретических исследований (<sup>1-3</sup>). Аналогичные цепи с расплавленными солями почти не изучались; только в работе Холтан (<sup>4</sup>) измерена эдс термоцепи с расплавленным хлористым серебром. Между тем такие измерения представляют несомненный интерес, так как этим путем можно получить дополнительные сведения о строении и свойствах солей в расплавленном состоянии.

С этой целью нами измерены электродвижущие силы термоцепей с расплавленными галогенидами серебра как в индивидуальном состоянии, так и в смеси с галогенидами щелочных металлов.

Схема термоячейки изображена на рис. 1. Электродные пространства соединялись узкой трубкой, расположенной под углом, с тем, чтобы более нагретый расплав (следовательно, меньшего удельного веса) располагался в верхнем слое, и тем самым предотвращалось перемешивание, обусловленное различной плотностью электролита в различных температурных зонах.

Ячейка помещалась в электропечь с двумя отделениями, соединенными узким каналом. Каждое отделение нагревалось от самостоятельной нихромовой спирали, питаемой от отдельного регулировочного автотрансформатора. Во время опыта температура в левом отделении печи по возможности поддерживалась постоянной. Серебряные электроды в виде шариков (контакт с которыми осуществлялся серебряной проволокой, заплавленной в стекло) жестко скреплялись с платина-платинородиевыми термопарами в кварцевых чехлах, причем горячие спаи термопар располагались вблизи электродов. Обе термопары были соединены через переключатель с одним пирометром, позволяющим делать отсчет температуры с точностью 1°. К концам серебряных проволок припаивались медные провода, идущие к потенциометру. Спаи помещались в сосуд Дюара, следовательно, находились при одинаковой и постоянной температуре. Термоэлектродвижущие силы измерялись ламповым вольтметром (кембриджский рН метр) в следующей последовательности. Сначала устанавливалась одинаковая температура обоих электродов; в этом случае эдс была равна или близка к нулю. Затем температура в правом отделении печи ступенчато повышалась и, после определенной выдержки, при каждой новой темпера-

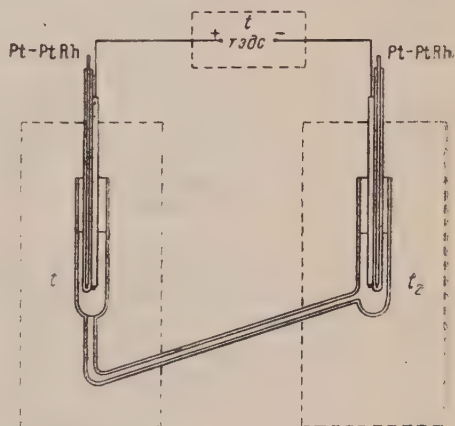


Рис. 1. Схема ячейки для термоцепей с расплавленными солями

туре измерялась эдс. После того как достигали максимальной разности температур, все операции повторялись в обратном порядке. Во всех случаях более нагретый электрод был минусом цепи. Эдс, измеренные при повышении и понижении температуры, в большинстве случаев укладывались на одну прямую. Наклон этой прямой, дающий термо-эдс, отнесенную к 1°, определялся по методу наименьших квадратов. Результаты измерений помещены в табл. 1.

Таблица 1

Расплавленный электролит	Температур- ный интер- вал измере- ний в °С	Эдс. $\cdot 10^3$ в/град $\frac{\Delta \epsilon}{\Delta t}$	
		найд.	средн.
AgJ	564—624	0,490	0,505
	564—622	0,506	
	540—595	0,508	
	540—590	0,516	
AgBr	450—547	0,458	0,456
	448—549	0,455	
AgCl	490—590	0,425	0,420*
	487—588	0,415	
AgCl·LiCl (50 мол. %)	500—601	0,424	0,424
AgCl·KCl (эвт.)	402—553	0,380	0,383
	400—550	0,386	
AgCl·CsCl (50 мол. %)	402—548	0,355	0,356
	400—545	0,357	

\* По работе Холтан (4) термо-эдс этой ячейки составляет 0,40—0,41 мв/град.

Термоэлектродвижущая сила термоцепи ( $dE/dT$ ) складывается из температурного коэффициента фазового потенциала на границе раздела I и II проводников (термоэлектрический гетерогенный эффект  $dE^{\text{гет}}/dT$ ) и термоэлектрического гомогенного эффекта в I и II проводниках.

Поскольку, по Вагнеру, гетерогенный эффект может быть в некотором приближении рассчитан термодинамическим путем и, следовательно, независимо от характера проводимости соли, целесообразно провести подобный расчет также для цепей с расплавленными солями с тем, чтобы оценить гомогенный эффект, который непосредственно связан с природой расплавленной соли. По Вагнеру:

$$\frac{dE^{\text{гет}}}{dT} \cong \frac{1}{F} \int_0^T C_{\text{Ag}}^I \frac{dT}{T} - \frac{1}{F} \int_0^T \frac{1}{2} C_{\text{AgX}}^{II} \frac{dT}{T}.$$

Следовательно, для оценки величины гетерогенного эффекта достаточно определить энтропию серебра и расплавленного галогенида серебра при температуре опыта. Гомогенный эффект, получаемый как разность между измеренной термо-эдс и вычисленным гетерогенным эффектом, относится, в основном, к расплавленной соли, так как термоэлектрическим гомогенным эффектом в металлическом серебре можно пренебречь, поскольку термоэффекты металлических комбинаций имеют величину порядка  $10^{-5}$  в/град.

Результаты вычислений для термоцепей с расплавленными галогенидами серебра помещены в табл. 2.

Стандартные энтропии Ag и AgX заимствованы из справочника (5); приращения энтропии при переходе к температурам опыта вычислены нами известным путем по теплоемкостям и теплотам переходов, взятым из этого же источника.

Таблица 2

Термоцепь	$\frac{dE}{dT} \cdot 10^3, \text{ в/град}$	$\frac{1}{F} \int_0^T C_{AgX} \frac{dT}{T} \cdot 10^3, \text{ в/град}$	$\frac{1}{F} \int_0^T \frac{1}{2} C_{AgX} \frac{dT}{T} \cdot 10^3, \text{ в/град}$	$\frac{dE^{гет}}{dT} \cdot 10^3, \text{ в/град}$	$\frac{dE^{гом}}{dT} \cdot 10^3, \text{ в/град}$	$T$	$\frac{\Delta \lambda_{AgX}}{\Delta T}$
$\text{Ag} \left  \text{AgCl} \right _{T+dT} \text{Ag}$	-0,42	0,70	0,88	-0,18	-0,24	773	0,105
$\text{Ag} \left  \text{AgBr} \right _{T+dT} \text{Ag}$	-0,46	0,70	0,94	-0,24	-0,22	773	0,085
$\text{Ag} \left  \text{AgJ} \right _{T+dT} \text{Ag}$	-0,51	0,73	1,08	-0,35	-0,16	853	0,070

Из табл. 2 видно, что в термоцепи с бромидом серебра гомогенный эффект меньше, чем с хлоридом, и с иодидом меньше, чем с бромидом. Такая же закономерность установлена для твердых солей (<sup>2,3</sup>).

Поскольку величина гомогенного эффекта, по теории Вагнера, отображает температурные коэффициенты свойств, связанных с переносом ионов, можно предполагать, что галогениды серебра в расплавленном состоянии сохраняют многие свойства, присущие этим солям в кристаллическом состоянии.

В последней колонке табл. 2 помещены абсолютные температурные коэффициенты электропроводности галогенидов серебра, вычисленные Бильцем и Клеммом (<sup>6</sup>). Примечательно, что температурные коэффициенты уменьшаются в том же порядке, как и термоэлектрический гомогенный эффект.

Уменьшение величины термоэлектрического гомогенного эффекта и параллельно абсолютного температурного коэффициента эквивалентной электропроводности при переходе от хлорида серебра к бромиду и иодиду может быть следствием падения активности ионов серебра, обусловленного увеличением энергии взаимодействия ионов серебра в расплаве с анионами. Естественно, чем больше взаимодействие между ионами, тем слабее будет выражена температурная зависимость свойств, связанных с переносом ионов.

То, что активность ионов серебра меньше в иодидах, чем в бромиде и хлоридах, повидимому, вытекает из следующих фактов.

1. По измерениям Ю. К. Делимарского и А. А. Колотий (<sup>7</sup>), потенциал электрода  $\text{Ag}|\text{AgX}, \text{NaX}$  (50 мол. %) по отношению к стеклянному оловянно-натриевому электроду сравнения более отрицателен в иодидах, чем в бромиде и более отрицателен в бромиде, чем в хлоридах.

2. Эдс цепи Якоби — Даниеля, составленной из галогенидов свинца и серебра, по измерениям Голуба (<sup>8</sup>), уменьшается при переходе от хлоридов к бромидам. В случае иодидов цепь меняет полярность — серебро становится более электроотрицательным металлом, чем свинец.

Институт общей и неорганической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
2 IX 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Reinhold, Zs. anorg. allg. Chem., **171**, 181 (1928). <sup>2</sup> С. Wagner, Ann. Physik, **3**, 629 (1929). <sup>3</sup> Н. Reinhold, A. Blachny, Zs. Elektrochem., **39**, 290 (1933). <sup>4</sup> Н. Holten, Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch., **B 56**, № 5, 498 (1953). <sup>5</sup> Термические константы неорганических веществ, Изд. АН СССР, 1949. <sup>6</sup> W. Bilz, W. Klemm, Zs. anorg. allg. Chem., **152**, 267 (1926). <sup>7</sup> Ю. К. Делимарский, А. А. Колотий, Укр. хим. журн., **16**, 438 (1950). <sup>8</sup> L. Holub, F. Neubert, F. Sauerwald, Zs. phys. Chem., **174**, 161 (1935).





## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. Т. МАЛЫШЕК

### КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ ВОД ПО ИХ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 16 X 1955)

При осуществлении процесса заводнения нефтяного пласта, целью которого в конечной стадии является наибольшее извлечение нефти из недр, особое внимание уделяется качеству закачиваемой воды. В зависимости от местных условий для заводнения используются воды речные, подрусовые, морская и различные пластовые воды. Основными требованиями к качеству закачиваемой воды являются: незначительное содержание механических примесей, солей железа, сероводорода, микроводорослей и других компонентов, способных снизить поглотительную способность нагнетательных скважин. Кроме того, благодаря проведению широких исследований по изучению вытеснения нефтей из пористой среды водами различного солевого состава и различной минерализации, установлено, что важнейшим условием, определяющим качество воды для заводнения нефтяных пластов, помимо чистоты воды является ее нефтewымывающая способность.

Лабораторными исследованиями коллектива сотрудников Азербайджанского научно-исследовательского института по добыче нефти (1-3) установлено, что при вытеснении полярных нефтей из пористой среды (кварцевого песка) щелочными водами конечный коэффициент нефтеотдачи всегда выше, чем при вытеснении тех же нефтей жесткими водами, в частности морской водою — разница в нефтеотдаче доходит до 13—15%. Вместе с тем установлено, что при вытеснении неполярных углеводородов (трансформаторного и вазелинового масел, тщательно очищенных) водами различного состава разницы не наблюдается и конечная отдача оказывается даже больше, чем у полярных нефтей. Эти исследования показывают, что полярные компоненты нефти оказывают большое влияние на процесс вытеснения нефти водою из пористой среды и, в частности, при определенных условиях могут сильно снижать величину нефтеотдачи.

Теоретическое обоснование этим явлениям дано П. А. Ребиндером и его сотрудниками в исследованиях в области поверхностного натяжения на границе двух несмешивающихся жидкостей (4). Исследованиями М. М. Кусакова (5) показано, что уменьшение нефтеотдачи пористой средой обязано образованию на поверхности зерен кварца адсорбционно-сольватных слоев.

В связи с этим нами проведены исследования поверхностной активности нефтей различных месторождений путем определения содержания в них органических кислот и измерения поверхностного натяжения на границе нефти с водами различного состава и минерализации. Определение содержания органических кислот в нефтях проводилось путем омыления их спиртовой щелочью с последующим их выделением и тщательной очисткой от смол. Поверхностное натяжение на границе нефть — вода определялось на приборе П. А. Ребиндера методом наибольшего давления капель (4).

Исследование нефтей различных горизонтов продуктивной толщи ме-

сторождений Азербайджана и других площадей СССР на содержание органических кислот и соединений, способных омыляться спиртовой щелочью, установлено, что количество их колеблется в широких пределах — от 0,02 до 2,5%. Установлено, что нефти горизонтов продуктивной толщи содержат, помимо нафтенных кислот, также жирные кислоты. Наибольшее содержание органических кислот обнаружено в «тяжелых» нефтях горизонтов нижнего отдела продуктивной толщи на Апшеронском полуострове (от 0,4 до 2,5%), которые сопровождаются щелочными пластовыми водами. Сами щелочные пластовые воды, как правило, наряду с бикарбонатом натрия, содержат натриевые соли органических кислот.

Поэтому для сравнения активности нефтей поверхностное натяжение измерялось на границе нефть — синтетическая щелочная вода, которая отличалась от пластовой щелочной воды горизонта подкырмакинской свиты отсутствием солей органических кислот. Кроме того, для каждой нефти проводилось определение  $\sigma$  на границе с морской и пластовой водой (жесткой или щелочной).

Обработка большого количества данных по содержанию органических кислот в нефтях и водах, а также величин  $\sigma$  на границе нефть — вода позволила наметить следующую классификацию нефтей по их поверхностной активности.

1. **Группа неактивных нефтей.** Неактивные нефти содержат незначительное количество органических кислот — от 0,01 до 0,06%.  $\sigma$  для этих нефтей на границе с синтетической щелочной, пластовой щелочной водой, сопровождающей эти нефти, а также с жесткой морской водой дает очень близкие величины: от 25 до 35 эрг/см<sup>2</sup>.

2. **Группа малоактивных нефтей.** Содержание органических кислот от 0,1 до 0,25%. Поверхностное натяжение указанных нефтей на границе с щелочной синтетической и жесткой морской водой характеризуется относительно близкими, но довольно высокими величинами — от 14 до 25 эрг/см<sup>2</sup>. Малоактивные нефти на границе с щелочными пластовыми водами, обогащенными солями органических кислот, способны значительно снижать  $\sigma$  — до 7—8 эрг/см<sup>2</sup>.

3. **Группа активных нефтей.** Содержание органических кислот от 0,3 до 1%. На границе с синтетической щелочной водой эти нефти, в зависимости от содержания органических кислот, дают  $\sigma$  от 4 до 12 эрг/см<sup>2</sup>. На границе с жесткими водами, в частности с морской,  $\sigma$  повышается до 14—25 эрг/см<sup>2</sup>. На границе с щелочными, пластовыми водами, содержащими мыла органических кислот,  $\sigma$  снижается до 1—7 эрг/см<sup>2</sup>, а при наличии в воде ионов  $\text{ОН}'$   $\sigma$  снижается до 1 эрг/см<sup>2</sup> и менее.

4. **Группа высокоактивных нефтей.** Содержание органических кислот от 1 до 2,5%. Эти нефти на границе с синтетической щелочной водой дают наиболее низкие величины  $\sigma$  — от 3 до 6 эрг/см<sup>2</sup>, а на границе с щелочными водами поверхностное натяжение снижается еще более. На границе с морской жесткой водой высокоактивные нефти легко образуют пленку кальциевых мыл, и  $\sigma$  повышается до 12—25 эрг/см<sup>2</sup>.

Учитывая, что различная активность нефтей объясняется наличием в них в основном ионогенных поверхностно-активных веществ, представляется возможным классифицировать различные природные воды по их поверхностной активности.

1. К группе неактивных вод должны быть отнесены все жесткие воды (речные, подрусловые, жесткие, пластовые, морские), которые способны нейтрализовать поверхностную активность нефтей.

2. К группе активных вод должны быть отнесены щелочные пластовые воды нефтяных месторождений, а также щелочные воды различных источников. Активность щелочных вод зависит от концентрации щелочных солей, способных омылять органические кислоты нефти, а также от количества натриевых мыл органических кислот, находящихся в растворе.

3. К группе высокоактивных вод относятся концентрированные щелочные воды, полученные в результате испарения в специальных бассейнах или естественных озерах. В результате испарения происходит не только повышение концентрации щелочных солей, но и перевод ионов  $\text{HCO}_3$  в ионы  $\text{CO}_3$ , что обуславливает более быстрое омыление органических кислот нефти при контакте их с щелочной водой. Поэтому указанные воды, даже на границе с малоактивными нефтями, дают весьма низкие величины  $\sigma$ , что позволяет использовать их для заводнения пластов после разбавления их пресной и даже морской водой.

Приведенная классификация нефтей и природных вод позволяет обобщать выбор воды для целей заводнения нефтяных пластов. Очевидно, что для неактивных и малоактивных нефтей может быть выбрана пресная и морская вода, а для вытеснения из нефтяных пластов активных и высокоактивных нефтей целесообразно выбрать щелочную воду. Применение жестких вод для вытеснения нефти в этом случае приведет к гидрофобизации поверхности пористой среды вследствие выпадения кальциевых мыл и к прорыву жесткой воды по наиболее крупным порам. Применение щелочной воды для вытеснения активных и высокоактивных нефтей приведет к омылению органических кислот и получению большей нефтеотдачи. Поэтому для всех активных нефтей, сопровождаемых щелочными пластовыми водами, необходимо при недостатке щелочных вод в первую очередь использовать оторочку пластовой воды и закачивать морскую или иную воду с таким расчетом, чтобы вымыв нефти из пласта проводился пластовой щелочной водой, а морская или иная вода играла роль проталкивающего агента.

Азербайджанский научно-исследовательский  
институт по добыче нефти

Поступило  
15 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Горин, Метод оторочки, 1946. <sup>2</sup> В. Т. Малышек, А. Т. Кочмарев, Нефт. хоз., №№ 1 и 2 (1952). <sup>3</sup> В. Т. Аванесов, Нов. нефт. техн., № 11—12 (1951). <sup>4</sup> П. А. Ребиндер при участии М. Е. Липец и др., Физико-химия флотационных процессов, М.—Л., 1933. <sup>5</sup> М. М. Кусakov, Поверхностные явления и капиллярные эффекты при движении нефти, воды и газа в пласте, Изд. АН АзербССР, 1953.



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. М. РОЗЕН

**Ж АНАЛОГИИ МЕЖДУ ПРОТИВОТОЧНЫМ ИЗОТОПНЫМ ОБМЕНОМ  
И АБСОРБЦИОННЫМИ ПРОЦЕССАМИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 21 X 1955)

Изотопный обмен в растворах протекает обычно по ионному механизму, т. е. с очень большой скоростью. Поэтому интенсивность обмена между газовой и жидкой фазами в противоточных колоннах лимитируется обычно более медленными процессами гидродинамического переноса вещества и может быть описана обычным уравнением массопередачи <sup>(1)</sup>

$$dM = W dx = G dy = k \vartheta dF, \quad (1)$$

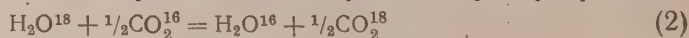
где  $dM$  — количество изотопа, переданного в единицу времени из одной фазы в другую;  $W$  и  $G$  — потоки жидкой и газовой фазы в единицу времени;  $x$  и  $y$  — концентрации в этих фазах;  $k$  — коэффициент массопередачи;  $dF = f S dH$  — элемент поверхности контакта фаз;  $f$  — площадь поперечного сечения колонны;  $S$  — удельная поверхность ( $\text{м}^2/\text{м}^3$ );  $H$  — высота колонны;  $\vartheta$  — концентрационный напор;  $\vartheta = y_p - y$ , где  $y_p$  — равновесная концентрация газовой фазы;  $y_p = ax$ ;  $a$  — коэффициент распределения.

Необходимая высота колонны характеризуется тогда <sup>(2)</sup> числом  $N$  и высотой  $h$  единиц переноса:  $H = hN$ , где  $h = G / kSf$ ,  $N = \Delta y / \bar{\vartheta}$  (где  $\bar{\vartheta}$  — среднее значение  $\vartheta$  по высоте колонны). Уравнение (1) типично для всех диффузионных процессов разделения, лимитируемых гидродинамическим переносом — абсорбции, ректификации, экстракции и т. п.

Однако наибольшее сходство с обменом имеют абсорбция и десорбция. Действительно, при ректификации газовая фаза получается путем испарения жидкой и представляет собой то же самое вещество. При абсорбции же газовая фаза независима от жидкой, может быть совершенно другим веществом (например, при абсорбции водой примесей из воздуха, медно-аммиачным раствором — из азото-водородной смеси и т. д.); фазы не могут перейти друг в друга путем простого фазового перехода (конденсации или испарения). Поэтому потоки обеих фаз-носителей постоянны по высоте колонны (разумеется, за исключением участков стабилизации взаимной растворимости), в отличие от ректификации, когда при разных теплотах испарения компонентов потоки ощутительно изменяются по высоте колонны.

Далее, при ректификации жидкость и пар в колонне находятся в состоянии фазового равновесия (в том самом, что жидкость кипит, а пар насыщен). Соответственно температура жидкости в каждой точке колонны определяется давлением и составом. При абсорбции и десорбции этого нет: температура от давления не зависит (точнее, может быть выбрана в пределах  $t_n < t < t_k$ , где  $t_n$  — температура плавления жидкой фазы,  $t_k$  — температура кипения при данном давлении).

Нетрудно видеть, что обменные процессы имеют все перечисленные особенности абсорбции и десорбции. Рассмотрим, например, реакцию





В реакции (2) газовая и жидкая фазы химически совершенно различные вещества (содержащие, однако, общий атом — кислород). Весьма велико различие между фазами и в реакции обмена между раствором соли аммония и аммиаком (4). Поскольку в колоннах одна фаза не может превратиться в другую, потоки по высоте будут постоянными. Наконец, температура, при которой проводится реакция (2), может быть выбрана независимо от давления (в смысле, указанном выше).

Аналогия между обменными и абсорбционными процессами приводит к полной аналогии в методах расчета. Рассмотрим, например, реакцию (2);

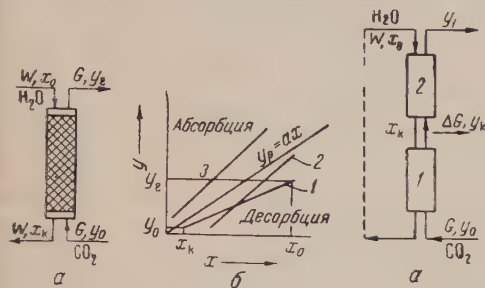


Рис. 1

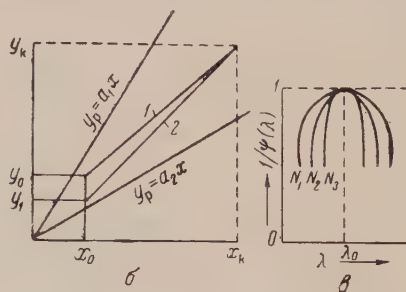


Рис. 2

Рис. 1. Обменный процесс в противоточной колонне. а — схема потоков, б —  $y-x$  диаграмма; 1 и 2 — рабочие линии при изотопной десорбции (передача  $O^{18}$  из воды в газовую фазу — углекислоту), 3 — при абсорбции (1 —  $\Gamma \approx 1$ ,  $\varphi < 1$ ; 2 —  $\varphi \approx 1$ ,  $\Gamma < 1$ )

Рис. 2. Концентрирование с абсорбционным обращением фаз. а — схема потоков; б —  $y-x$  диаграмма; в —  $\psi(\lambda)$ ,  $N_3 > N_2 > N_1$

пусть концентрация  $O^{18}$  в воде  $x$  много больше, чем в углекислоте  $y$ , так что  $O^{18}$  будет переходить из жидкой фазы в газовую (изотопная десорбция).  $y-x$  диаграмма процесса (рис. 1б) будет полностью аналогична диаграмме обычной десорбции (концентрация газа  $y$  ниже равновесной  $y_p$ , рабочая линия располагается ниже кривой равновесия).

Необходимое число единиц переноса  $N$  может быть легко рассчитано. Поскольку линии равновесия и составов — прямые, то  $\bar{\vartheta} = (\vartheta_1 - \vartheta_2) / \ln(\vartheta_1 / \vartheta_2)$ , где  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$  — концентрационный напор на концах колонны. Интегрирование уравнения (1) дает  $y = \lambda x + c$ , где  $\lambda = W/G$ , так что  $\Delta y = \lambda \Delta x$ ; поскольку  $y_p = ax$ , то  $\bar{\vartheta} = (a - \lambda)x + c$  и  $\vartheta_1 - \vartheta_2 = (a - \lambda)\Delta x$ , откуда

$$N = \Delta y / \bar{\vartheta} = [\lambda / (a - \lambda)] \ln(\vartheta_1 / \vartheta_2), \quad (3)$$

где  $\vartheta_1 = ax_0 - y_r$ ,  $\vartheta_2 = ax_k - y_0$ . Далее, можно ввести две величины, которые характеризуют эффективность обмена: степень извлечения  $\Gamma = (x_0 - x_k) / (x_0 - y_0/a)$  и степень приближения газовой фазы к равновесию  $\varphi = y_r / y_p = y_r / ax_0$ , причем при  $y_0 \ll x_0$   $\lambda \Gamma \approx a\varphi$ . Тогда из (4) следует, что

$$N = \frac{1}{\Gamma/\varphi - 1} \ln \frac{1 - \varphi}{1 - \Gamma} = \frac{1}{a/\lambda - 1} \ln \frac{1 - \lambda\Gamma/a}{1 - \Gamma} = \frac{1}{a/\lambda - 1} \ln \frac{1 - \varphi}{1 - a\varphi/\lambda}. \quad (4)$$

Из (4) видно, что при небольшой эффективности колонны можно, варьируя соотношение потоков  $\lambda$ , либо сравнительно полно перевести  $O^{18}$  в газовую фазу ( $\Gamma \approx 1$ ,  $\varphi \approx \lambda < 1$ ), либо получить концентрацию газа, близкую к равновесной ( $\varphi \approx 1$ ,  $\Gamma \approx 1/\lambda < 1$ ).

Если при обмене изотоп передается из газовой фазы в жидкую ( $y > y_p$ , рабочая линия расположена выше кривой равновесия), то процесс полностью аналогичен абсорбции (рис. 1б, прямая 3).

В рассмотренных выше примерах речь шла о передаче изотопа из одной фазы в другую, но не об его концентрировании. Последнее требует циркуляции вещества (низколетучего в кубе, летучего в голове колонны), чего обычная схема абсорбции не дает. Однако можно «обращать фазы»

и при помощи одних лишь абсорбционных процессов. Например, если вещество концентрируется в жидкой фазе ( $\alpha < 1$ ), то вместо куба можно применить десорбционную колонну, работающую при более высокой температуре и обеспечивающую достаточно полную отгонку (и возврат) концентрируемого вещества из уходящего потока (5). Наоборот, при  $\alpha > 1$  (реакция (2)) концентрирование будет происходить в десорбционной колонне, а абсорбционная будет играть роль конденсатора. Схема и диаграмма  $y-x$  такого процесса показаны на рис. 2. Отметим, что в данном случае положение рабочих линий не может быть найдено из материального баланса; требуется совместное решение уравнений (типа (3)), связывающих концентрации и число единиц переноса каждой колонны. Степень концентрирования  $q = x_k/x_0$  будет тогда определяться соотношением

$$q - 1 = (q_0 - 1)(1 - \theta) / \psi(\lambda), \quad (5)$$

где  $q_0 = e^{\frac{\beta-1}{\beta+1} N}$  — степень концентрирования при отсутствии отбора и оптимальном соотношении потоков  $\lambda = \lambda_0 = (a_1 + a_2)/2$ ,  $\beta = a_1/a_2$ ,  $\theta = \Gamma/\Gamma_{\max}$ ,  $\Gamma_{\max} \approx (\beta - 1)/\beta$  — максимально возможное извлечение.

Формула (5) имеет некоторое сходство с соотношением для дистилляционной колонны с числом тарелок  $N' = N/2$  при коэффициенте разделения  $\beta$ , отличаясь множителем  $\psi(\lambda) = [(q_0 - 1)/(a_1 - a_2)] [(a_1 - \lambda)/(q_1 - 1) + (\lambda - a_2)/(q_2 - 1)]$ ,  $q_1 = \exp N(a_1/\lambda - 1)$ ;  $q_2 = \exp N(1 - \lambda/a_2)$ ; приближенно (при  $q > 10$ )  $\psi(\lambda) \approx \text{sh } N(\lambda/\lambda_0 - 1)$  (см. рис. 2 в).

Уменьшение  $q$  при  $\lambda \neq \lambda_0$  (тем более резкое, чем больше тарелок в колонне) связано с уменьшением концентрационного напора при поворотах рабочей линии в узкой «вилке» между двумя линиями равновесия (напомним, что  $\lambda$  — тангенс угла наклона рабочей линии). Заметим, что в рассмотренной схеме величина  $\lambda$ , в отличие от дистилляции, является независимой переменной, хотя возможности выбора  $\lambda$  и ограничены.

В литературе указывается о применении данного способа для концентрирования НДО<sup>6</sup> (5), когда  $\beta - 1 > 0,1$ .

При слабой температурной зависимости коэффициента распределения использование изотопной абсорбции или десорбции для обращения фаз затруднено необходимостью точно поддерживать оптимальное соотношение потоков. Эта трудность отсутствует при химических методах обращения фаз (создания циркуляции), которые и применялись в подавляющем большинстве работ (см. обзоры (4, 6)). Например, при концентрировании  $O^{18}$  по реакции (2) можно гидрировать углекислоту и возвращать воду в колонну. Поскольку в этом случае изотоп концентрируется в газовой фазе ( $\alpha > 1$ ), то гидрирование эквивалентно действию конденсатора в голове колонны. Наоборот, при обогащении  $N^{15}$  обменом аммиака с водным раствором нитрата аммония ((4), стр. 81) изотоп концентрируется в жидкой фазе ( $\alpha < 1$ ), и необходимо обращение потоков в кубе (это достигается кипятиением с КОН, выделяющийся аммиак возвращается в колонну). В обоих случаях величины потоков газовой и жидкой фаз становятся взаимно-зависимыми, что приближает процесс к ректификации (4) (диаграмма  $y-x$  для случая  $\alpha < 1$  показана на рис. 3 а). Поэтому можно использовать соотношения, выведенные для ректификации (7) (в том числе и относящиеся к нестационарному режиму). В частности, из уравнения

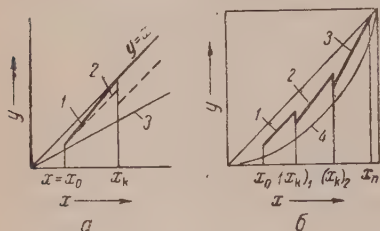


Рис. 3. Концентрирование с химическим обращением фаз. а —  $y-x$  диаграмма одиночной колонны; 1 — рабочая линия, 2 — линия 1 при включении колонны в каскад, 3 — линия равновесия. б —  $y-x$  диаграмма каскада: 1, 2 и 3 — рабочие линии 1, 2 и 3 колонн каскада  $y_i = \lambda_i(x - j/W_i)$ ; 4 — кривая равновесия

$q - 1 = (q^0 - 1)(1 - \theta)$  следует, что

$$N = \frac{\alpha\lambda}{\alpha\lambda - 1} \ln \frac{q - \theta}{1 - \theta}, \quad (6)$$

где  $\alpha = 1/a$ ;  $q = x_k/x_0$ ;  $x_k$  — концентрация в кубе колонны;  $\theta$  — относительный отбор;  $\theta = \Gamma/\Gamma_{\max} = j/j^0$ ;  $j$  — выводимое количество (транспорт) концентрируемого компонента (пересчитанное на 100-процентное вещество),  $j^0$  — максимально возможный поток,  $j^0 = Wx_0 - Gy_p = Wx_0(\alpha\lambda - 1)/\alpha\lambda$  (А. И. Бродский называет эту величину переносом <sup>(4)</sup>);  $\lambda = 1 - \Delta W/W$ ;  $\Delta W$  — выводимое количество раствора,  $\Delta W = j/x_k$ . Если колонна работает не самостоятельно, а в каскаде из  $n$  последовательно соединенных колонн, с сокращающимися потоками ( $W_n < W_{n-1} < \dots < W_2 < W_1$ , см. <sup>(4)</sup>, стр. 81, рис. 29), то соотношение (6) остается справедливым, но  $\lambda \cong 1$ . Заметим, что (6) может быть записано также в форме

$$q = q^0(1 - j\beta/j^0) = q^0(1 - \beta\theta), \quad (7)$$

где  $q_0 = \exp N(\alpha - 1)/\alpha$ ,  $\beta = (q_1^0 - 1)/q_1^0$ . К аналогичному виду можно привести и выражение для полного обогащения каскада из  $n$  колонн

$$Q = Q^0(1 - j\beta_n/j_1^0) = Q_0(1 - j/j_{\max}), \quad (8)$$

где  $Q = x_n/x_n$ ;  $Q^0 = q_1^0 q_2^0 \dots q_n^0$ ;  $j_1^0$  — предельная производительность первой колонны;  $\beta_n = (q_1^0 - 1)/q_1^0 + \sigma_1(q_2^0 - 1)/q_1^0 q_2^0 + \sigma_1 \sigma_2(q_3^0 - 1)/q_1^0 q_2^0 q_3^0 + \dots$ ;  $\sigma$  — коэффициенты сокращения потоков;  $\sigma_1 = W_1/W_2$ ,  $\sigma_2 = W_2/W_3$  и т. д. Таким образом, максимальная производительность каскада  $j_{\max} = j_1^0/\beta_n$ .

Если каскад работает в области высоких концентраций, то для  $N$  и  $q$  получаются сложные выражения, которые могут быть упрощены, если  $x_n \approx 1$  (рис. 3 б). Тогда при  $x_r > 0,05$  вместо (6)

$$N = \frac{\alpha}{(\alpha - 1)(1 - \theta x_r)} \ln \frac{q_n - \theta}{1 - \theta} q_n, \quad (6a)$$

где  $q_n = x_k/x_r$ ,  $q_n = (1 - x_r)/(1 - x_k)$ . В соотношении (8) тогда  $Q \approx x_n/x_0(1 - x_n)$ , а для колонн, работающих при высокой концентрации, вместо  $q_0$  следует подставлять  $\bar{q}_0 \cong (q_0)^{1 - \theta x_r}$ , так что зависимость обогащения от отбора становится нелинейной.

Поступило  
21 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Г. Касаткин, Процессы и аппараты химтехнологии, М.—Л., 1948.  
<sup>2</sup> А. Р. Colburn, T. Chilton, Ind. Eng. Chem., 26, 1183 (1934). <sup>3</sup> А. Н. Плановский, А. Г. Касаткин, Хим. пром., № 9, 32 (1953). <sup>4</sup> А. И. Бродский, Химия изотопов, М.—Л., 1952. <sup>5</sup> W. Groth, Zs. Elektrochem., 54, 5 (1950).  
<sup>6</sup> Г. Юри, Физикохимия изотопов, ИЛ, 1947. <sup>7</sup> А. М. Розен, ДАН, 107, № 2 (1956).



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

З. А. ШЕКА и К. Ф. КАРЛЫШЕВА

**ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ К ИЗУЧЕНИЮ  
ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ЦИНКОВОМ СЕРНОКИСЛОМ  
ЭЛЕКТРОЛИТЕ \***

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 X 1955)

Несмотря на большое число работ о влиянии металлов-примесей в электролите на электролитическое выделение цинка, механизм этого процесса и поведение металлов-примесей при электролизе остаются неясными. Литературные данные часто противоречивы; это относится как к поведению отдельных примесей, так и, в особенности, к случаям, когда в электролите одновременно присутствует ряд примесей.

О поведении отдельных металлов-примесей большей частью судят по выходу цинка по току, по поляризационным кривым и по внешнему виду осадков. Прямых данных, характеризующих попадание примесей в катодный цинк, почти нет, иногда даже сам факт попадания некоторых примесей в катодный осадок подвергается сомнению. Противоречия в оценке роли и поведения металлов-примесей, в основном, объясняются двумя причинами: во-первых, поведение каждой отдельной примеси в цинковом электролите часто резко различно в зависимости от присутствия других примесей — иногда вредное действие металла-примеси сильно возрастает при одновременном присутствии других примесей, иногда наблюдается обратное явление; во-вторых, металлы-примеси содержатся в электролите в очень малых количествах, а в катодные осадки попадают в еще меньших, в связи с чем контроль за их поведением при электролизе при помощи обычных химико-аналитических методов весьма затруднен.

Мы попытались, применяя радиоактивные изотопы, выяснить поведение некоторых примесей и их попадание в катодный осадок при электролитическом выделении цинка из сернокислых растворов. Из опубликованных в литературе работ такого рода можно упомянуть только работы Мацуура о радиохимическом изучении влияния малых количеств кобальта и германия при электроосаждении цинка (1).

В последнее время А. Л. Ротинян и В. Л. Хейфец с сотр. (2) занимались вопросом о содержании примесей в катодных осадках. Ими выведено уравнение, устанавливающее количественную зависимость содержания примеси в катодном осадке от концентрации ее в электролите и катодной плотности тока. Показана также температурная зависимость. В настоящем исследовании нами установлено, что на содержание примеси в катодном осадке влияют также концентрация кислоты в электролите, поверхностно-активные вещества, совместное присутствие других примесей и т. п. Перечисленные факторы не учитываются уравнениями Ротиняна и Хейфеца.

Методика нашего исследования заключалась в следующем. Примеси в виде соответствующих солей с добавками радиоактивных изотопов вносили в электролит. Попадание примесей в катодный цинк в результате электролиза контролировали по изменению радиоактивности электролита

\* В выполнении экспериментальной части работы принимала участие Э. И. Печеная.



и катодных осадков или их растворов. Электролит содержал 60 г/л цинка и 100 г/л серной кислоты. Электролиз вели при плотности тока 400 а/дм<sup>2</sup> и температуре 20°. Длительность электролиза в разных опытах была от 1 до 8 час.

Результаты исследования показывают, что кобальт, железо, кадмий, медь, сурьма, мышьяк индий и германий одновременно с цинком разряжаются на катоде и попадают в катодный цинк в количествах, примерно пропорциональных содержанию в электролите.

Увеличение концентрации серной кислоты по-разному влияет на поведение примесей в электролите; так, содержание кобальта в катодном осадке уменьшается, количество сурьмы и мышьяка практически не изменяется, германий более интенсивно выделяется на катоде из кислых растворов. Уменьшение количества выделяющегося при электролизе кобальта с повышением концентрации кислоты мы объясняем образованием комплексного аниона, обнаруженного в системах  $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  в воде <sup>(3)</sup>; возрастание же количества германия в катодном осадке с повышением кислотности электролита, возможно, связано с увеличением концентрации ионов германия при разрушении кислотой иона германата.

Температурные условия электролиза также неодинаково влияют на попадание различных примесей в катодный цинк. Так, количество кобальта и германия в катодном осадке увеличивается с повышением температуры, что, вероятно, связано с уменьшением химической поляризации. Немного увеличивается при этих условиях и количество мышьяка в цинковом осадке; количество сурьмы в катодном цинке не зависит от температуры.

Таким образом, поведение отдельных металлов-примесей при электролитическом выделении цинка специфично и зависит от их индивидуальных химических свойств.

Интересна кинетика выделения примесей при электролизе. Найдено, что сурьма и кобальт в первые минуты электролиза осаждаются более интенсивно, чем в последующее время. Для кобальта это заметно в меньшей мере, для сурьмы вполне выразительно. Так, при содержании в электролите 0,4 мг/л сурьмы в первые 10 мин. электролиза катодный цинк содержит 0,0034% сурьмы, за 40 мин. электролиза 0,0013% и за 3 часа 0,0005%.

Повышенное содержание сурьмы в прикатодном слое цинка объясняет известный в практике цинковых заводов факт улучшения сдирки катодного цинка с алюминиевых матриц, наблюдающийся при наличии небольших количеств сурьмы в электролите.

Полученные нами данные по выделению кобальта опровергают распространенное в литературе мнение, что кобальт попеременно осаждается на катоде и снова растворяется <sup>(4)</sup>. Исследования показывают, что кобальт в процессе электролиза осаждается совместно с цинком, включается в катодный осадок и не растворяется в дальнейшем в электролите.

**В л и я н и е к о л л о и д о в.** Согласно существующим теориям, механизм действия коллоидов на попадание примесей в катодный осадок объясняется либо тем, что коллоиды препятствуют разряду катионов металлов-примесей и тем самым снижают содержание последних в осадке, либо тем, что коллоиды адсорбируют ионы-примеси, вследствие чего замедляется их движение в электролите <sup>(4)</sup>. В том и другом случае количество примесей в катодном осадке должно снижаться в присутствии коллоидов в электролите.

Наши опыты показали, что под влиянием клея и желатины количество кобальта и сурьмы в катодных осадках не только не уменьшается, но даже несколько возрастает. Возможно, это связано с тем, что, помимо электрохимического разряда металлов-примесей, катодный осадок адсорбирует коллоидные частицы клея или желатины, полярные группы которых могут образовывать с ионами кобальта, сурьмы и других примесей комплексные соединения и тем самым увеличивать их содержание в цинке.

Влияние марганца на поведение металлов-примесей. В практике цинкового электролитного производства особенно большое значение имеет одновременное присутствие ряда примесей и марганца, так как марганец является постоянным компонентом цинкового сернокислого электролита. Действие ионов марганца оценивается различными авторами разноречиво; некоторые считают, что марганец допустим в электролите лишь в небольших количествах <sup>(6)</sup>, другие указывают, что накопление марганца до 10—15 г/л не оказывает влияния на электрохимический процесс <sup>(8)</sup>.

Наши опыты показали, что в растворах, не содержащих других примесей, марганец не влияет на выход цинка по току (опыты проводились в стандартном электролите, длительность до 8 час.). Одновременное присутствие марганца и других примесей не ухудшает процесса электролитического выделения цинка, а иногда и улучшает.

Результаты исследования показывают, что в присутствии ряда вредных примесей в электролите марганец способствует повышению выхода цинка по току и уменьшению содержания их в катодном цинке (табл. 1). Это наблюдается для сурьмы, селена, олова, кадмия, меди, германия. На попадание железа и кобальта в цинковый катодный осадок присутствие в электролите марганца не оказывает влияния.

Таблица 1

Примеси (радиоактивные изотопы)	Конц. примеси, мг/л	Конц. марганца, г/л	Выход цинка по току, %	Активность катодн. осад- ков, имп/мин	Распред. примесей при электро- лизе, %		
					катодн. осадок	шлам	электролит после электро- лиза
Чистый элек- тролит . . . .	—	—	93,3	—	—	—	—
Sb <sup>124</sup> . . . . .	0,5	20	53,2 77,6	16700 11100	5	51	44
As <sup>76</sup> . . . . .	6,0	20	93,4 92,0	900 800	0,2	76,4	23,2
Se <sup>75</sup> . . . . .	0,5	20	62,2 74,9	370 240	3	80	17
Sn <sup>113-123</sup> . . . .	20	20	84,7 80,9	2480 2120	5	40	55
Co <sup>60</sup> . . . . .	25	20	92,6 92,1	5075 5020	0,1	0,4	99,5
Cd <sup>115</sup> . . . . .	130	20	92,7 90,9	83440 80460	11,5	0,4	88
Fe <sup>59</sup> . . . . .	25	20	93,4 92,0	116 112	0,3	1,0	98,7
In <sup>114</sup> . . . . .	110	20	90,0 89,4	560 510	14	23	63
Cu <sup>64</sup> . . . . .	30	20	90,4 89,5	2630 2315	6,4	1,1	92,5
Ge <sup>71</sup> . . . . .	0,1	15	89,0 80,6	679 370	3	12,4	84,6

В условиях электролитного цинкового производства основным продуктом анодного окисления марганца является гидрат двуокиси марганца, отлагающийся на поверхности анодов или же осыпавшийся в виде шлама на дно электролизера. Обладая высоко развитой поверхностью, сильными окислительными свойствами и большой адсорбционной активностью, двуокись марганца часто захватывает с собой часть примесей, причем с не-

которыми из них она образует химические соединения, другие же в большей или меньшей мере адсорбируются на ней. Вследствие указанных процессов часть примесей уводится двуокисью марганца из электролита, концентрация их в электролите несколько падает что улучшает условия электролиза.

Таким образом, при электролитическом получении цинка в процессе электролиза ионы-примеси, находящиеся в электролите, могут распределяться в следующих направлениях: разряжаться на катоде (частично и на аноде, при образовании анионных форм), попадать в марганцевый шлам и вместе с ним удаляться из электролита, оставаться в электролите и, наконец, удаляться в виде газообразных соединений.

Результаты исследования распределения металлов-примесей между катодным цинком, марганцевым шламом и электролитом показали, что при указанных условиях электролиза селен, сурьма, олово, мышьяк в количестве от 40% и больше удаляются из электролита вместе с шламом. По отношению к этой группе примесей присутствие марганца оказывает положительное действие при электролизе. В катодный осадок эти примеси попадают в количестве от 3 до 5% от их общего содержания в растворе. Исключение составляет мышьяк, который попадает в катодный осадок только в количестве 0,2% от его общего содержания в электролите. В довольно больших количествах накапливаются в шламе индий (до 23%) и германий (~12%). Кобальт, железо, кадмий и медь захватываются шламом немного. Для меди, кадмия и индия характерен более значительный переход в катодный цинковый осадок (7—14%). Главная часть кобальта, железа, кадмия и меди остается в электролите.

Отметим, что приведенное распределение примесей зависит от условий электролиза. Поскольку во всех опытах условия электролиза были одинаковы, проведенные исследования дали возможность установить сравнительную картину распределения примесей в процессе электролитического получения цинка.

В отдельном исследовании мы изучали образование сурьмянистого водорода и нашли, что количество его связано с концентрацией сурьмы в электролите и выходом цинка по току. При высоком выходе цинка по току 4—7% от выделившейся сурьмы удаляется в виде сурьмянистого водорода. Образование последнего обнаруживается уже при концентрации сурьмы в электролите 0,1 мг/л и при плотности тока 400 а/м<sup>2</sup>. Эти условия значительно менее жесткие, чем указывают для этого процесса У. Ф. Туромшина и В. В. Стендер (100 мг/л сурьмы и 6000 а/м<sup>2</sup>) (?). При наличии обычно принятого количества клея в электролите сурьмянистый водород не образуется, что, повидимому, связано с изменением перенапряжения водорода на цинковом катоде в присутствии коллоидов и структуры катодного цинка.

Пользуемся случаем выразить благодарность чл.-корр. АН УССР Я. А. Фиалкову за постоянный интерес к настоящей работе и ценные указания.

Институт общей и неорганической химии  
Академии наук УССР

Поступило  
17 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М а ц у у р а, РЖХим, реф. 3510, 13675, 13676 (1955). <sup>2</sup> В. Л. Хейфец, А. Л. Ротинян, ДАН, 82, 423 (1952); А. Л. Ротинян, В. Л. Хейфец и др., ДАН, 88, 301 (1953). <sup>3</sup> Я. А. Фиалков, З. А. Шека, Журн. неорг. хим., № 6 (1956). <sup>4</sup> Д. М. Чижиков, Металлургия тяжелых цветных металлов, 1948. <sup>5</sup> Ю. В. Баймаков, Электролиз в металлургии, 1, 295, 1939; П. П. Федотьев, Электролиз в металлургии, в. 1; Электролиз водных растворов, 1933, стр. 123. <sup>6</sup> В. Ч. Эткенхед, Теория и практика цинкового электролитного процесса, стр. 9, 1933. <sup>7</sup> У. Ф. Туромшина, В. В. Стендер, ЖПХ, 28, 372 (1955).





М. К. КАЛИНКО

## ОБ ИСТОЧНИКАХ ТЕРРИГЕННОГО МАТЕРИАЛА В ПЕРМСКИЙ И ТРИАСОВЫЙ ПЕРИОДЫ НА СЕВЕРЕ СРЕДНЕЙ СИБИРИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 23 X 1955)

На огромной территории севера Средней Сибири, между рр. Енисеем и Леной на мощной толще карбонатных осадков нижнего и среднего палеозоя залегает примечательная для всего этого региона тунгусская толща, сложенная в нижней части исключительно терригенными осадками, в верхней — с примесью туфогенного материала. Представляет большой интерес выяснить, откуда среди огромного поля развития карбонатных пород появился терригенный материал, где были области сноса и чем они были сложены.

Многие исследователи считали, и не без основания, что основным источником сноса, поставившим терригенный материал в пермское и триасовое время, являлся Анабарский кристаллический массив, а на севере — каледониды Таймыра. Для Верхоянья, расположенного к ЮВ от описываемого района, предполагалось, что областью сноса в пермское время являлась Сибирская платформа<sup>(2)</sup>. Однако последующие исследования указывают на относительно небольшую роль материала, приносимого с Сибирской платформы. По данным Ю. Н. Попова, основной областью сноса в пермское время для Верхояно-Колымской геосинклинали являлась Берингия, расположенная в пределах современных морей Берингова и Охотского<sup>(3)</sup>. С. В. Вышемирский считает, что основная питающая провинция для районов собственно Верхоянского хребта находилась к ЮЗ от него и представляла обширное поднятие докембрийского фундамента, названное автором *палеоверхоянье*<sup>(1)</sup>.

Проведенное нами исследование пермских и триасовых осадков, развитых севернее Сибирской платформы, и палеогеографические построения позволяют считать, что в это время было несколько областей сноса и их относительная роль в формировании осадков неоднократно менялась. Очевидно, что Анабарский кристаллический массив и окаймляющие его нижнекембрийские терригенные породы не могли поставить полностью весь терригенный материал для накопления огромной тунгусской толщи. Действительно, если считать, что Анабарский кристаллический массив и нижнекембрийские терригенные осадки начали вскрываться эрозией с начала силура (так как верхнекембрийские осадки, окружающие со всех сторон Анабарский массив, представлены исключительно карбонатной фацией и имеют значительную мощность), то к началу перми, при допущении равномерного течения этих процессов до наших дней, площадь массива должна была быть менее  $\frac{1}{3}$  современной. Это допущение сделано заведомо в сторону завышения, так как в отдельные периоды, например в нижнем карбоне, размыва, очевидно, не происходило. По последним данным нижнекаменноугольные отложения, представленные маломощной пачкой известняков, распространены в небольшом удалении от Анабарского массива, залегая непосредственно на верхней части среднекембрийских осадков (Н. Н. Цесарцева, К. С. Забурдин).

Проведенные нами вычисления объема пермских осадков, развитых севернее Анабарского массива, показывают, что для их накопления потребовался бы размыв массива при указанной выше площади его распространения на глубину до 50 км, что, конечно, нельзя считать правдоподобным.

Такому допущению противоречат также и данные минералогического состава пермских и триасовых пород. Комплекс породообразующих и акцессорных минералов пермских и триасовых пород существенно отличается от состава пород, слагающих Анабарский кристаллический массив и покрывающих его нижнекембрийских (рифейских) терригенных осадков.

К аналогичным выводам можно прийти, если сопоставить площадь возможного распространения в пермское время докембрийских и нижнекембрийских образований в пределах северной части Таймыра и островов Северной Земли; их минералогический состав с объемом и составом окружающих пермских осадков.

Таким образом, известные в настоящее время наиболее крупные тектонические сооружения не могли ни порознь, ни вместе дать такое количество терригенного материала, какое необходимо было для накопления пермских осадков. Следовательно, источниками сноса являлись области, в настоящее время погруженные и, возможно, прикрытые более молодыми образованиями. Для того чтобы выявить эти области, мы, используя многочисленные данные по контакту пермских осадков с подстилающими их отложениями, построили палеогеологическую схему допермской поверхности (см. рис. 1).

Как видно на этой схеме, к началу пермского времени, очевидно, в результате мощных тектонических движений, происходивших в течение верхнего карбона или на границе между карбоном и пермью, образовались крупные тектонические сооружения, характеризующиеся различным строением. К их числу относятся: Анабарская и Северо-Земельская антеклизы и расположенная между ними Таймырская синеклиза, замыкающаяся на востоке. В виде ответвления от последней на ЮВ протягивается сложная Анабаро-Оленекская синеклиза, имеющая две центриклинали, выполненные нижнекаменноугольными осадками. Несомненно, крупной синеклизой к началу пермского времени была и современная Северо-Хараулахская область. Эта синеклиза отделялась от Оленекской крупной антеклизой, протягивающейся почти в меридиональном направлении. По данным И. П. Атласова, в наиболее приподнятых частях антеклизы пермские отложения налегают непосредственно на слабо метаморфизованные песчано-глинистые осадки, очевидно, протерозойского возраста, иногда интрузивные гранитами. Можно полагать, что аналогичные поднятия, сложенные протерозойскими осадками, были распространены и севернее, в пределах современного моря Лаптевых. Не исключено, что далее к северу располагалась еще одна крупная антеклиза, сложенная в приподнятой части нижне- и среднедевонскими терригенными осадками, аналогичными таким же образованиям, развитым (по данным Б. Х. Егизарова) в северной части Северной Земли.

Очевидно, все эти поднятия и поставляли терригенный материал в пермское и триасовое время. Лишь в короткие периоды времени Анабарская и Северо-Земельская антеклизы испытывали кратковременные подъемы, и сносимый с них материал распространялся далеко к северу. В остальное время эти области были пенеplenизированы и в примыкающих к ним зонах происходило накопление в пресноводных бассейнах тонкоотмученного материала. Об этом свидетельствуют отсутствие гальки и конгломератов в основании пермских озерных глин, налегающих на кембрийские карбонатные породы, и явные признаки сильного выветривания последних (превращение доломита в доломитовую муку, широкое развитие гидроокислов железа и т. д.). Минералогический состав породообразующей и акцессорной частей пермских пород указывает, что источником сноса при их образова-

нии являлись осадочные весьма слабо метаморфизованные разности. Такими образованиями и могли являться докембрийские породы типа, обнаруженного в бассейне Оленек, а также и ниже- и среднедевонские осадки, аналогичные развитым на Северной Земле. Обломочки пород, являющиеся одним из существенных компонентов пермских осадков, весьма сходны по своему составу и строению с указанными выше образованиями.

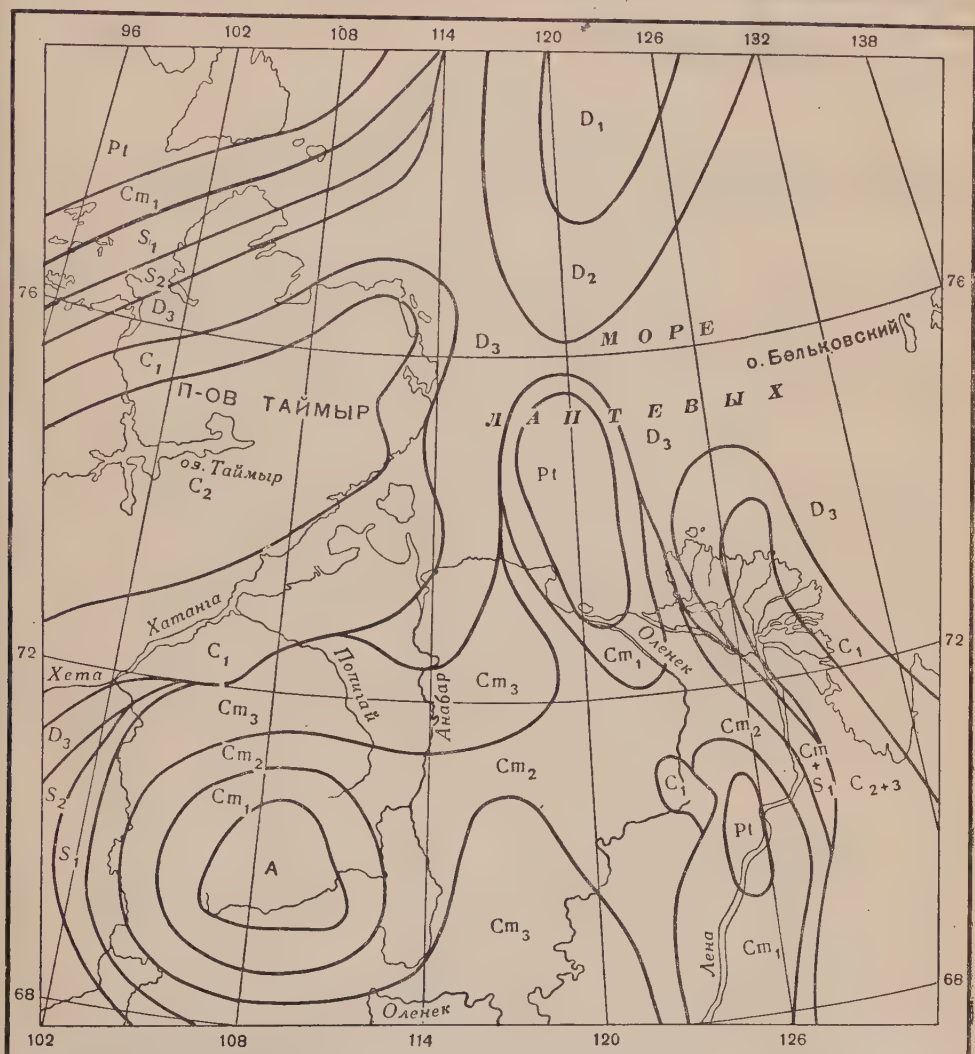


Рис. 1. Геологическая схема допермской поверхности. Составил М. К. Калинин. 1954 г.

К началу триасового времени палеогеографическая обстановка существенно изменилась. В результате интенсивной вулканической деятельности север Таймыра и Средне-Сибирская платформа представляли собой горные страны, сложенные мощными толщами эффузивных и туфогенных пород. Судя по широкому развитию даек, трапповые покровы и связанные с ними образования закрывали также и весь Анабарский кристаллический массив. В этих условиях как с юга, так и с севера в триасовый бассейн поступал материал иного состава, чем в пермское время, представленный продуктами размыва эффузивных и пирокластических толщ. В то же время с СВ продолжал поступать материал такого же состава, как и в пермское время. Только этим и можно объяснить наличие среди полимиктовых пород триаса прослоев, весьма сходных по своему составу с перм-



скими. Данный факт лишний раз подтверждает наличие в триасовое, а стало быть, и пермское время области сноса, расположенной в пределах современного моря Лаптевых. Иначе представляется невероятным, чтобы через крупную область, сложенную основными породами, транспортировался и откладывался только терригенный материал, совершенно чуждый данной провинции.

Научно-исследовательский институт  
геологии Арктики

Поступило  
1 VI 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. С. Вышемирский, ДАН, 98, № 5 (1954). <sup>2</sup> В. А. Обручев, Геология Сибири, 2, Изд. АН СССР, 1936. <sup>3</sup> Ю. Н. Попов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1945).



И. Ю. ЛАПКИН и Б. П. СТЕРЛИН

## О ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОМ ГРАБЕНЕ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 25 X 1955)

Результаты опорного бурения вместе с другими материалами позволяют уточнить геологическое строение области депрессий, расположенной между Украинским и Воронежским кристаллическими массивами. Краткий обзор взглядов по этому вопросу содержит статья, в которой изложена и тектоническая схема указанной области<sup>(3)</sup>. На составленной нами на ее основе карте (рис. 1) строение Днепровско-Донецкой впадины и ее границы с другими элементами области депрессий трактуются несколько по-иному.

Днепровско-Донецкая впадина отделена от склонов Украинского и Воронежского кристаллических массивов регионально прослеживающимися узкими зонами краевых разрывов северо-западного направления. Наиболее хорошо изучена южная зона краевых разрывов, отграничивающая впадину от Украинского массива на всем его протяжении. Южная зона краевых разрывов во многих местах вскрыта глубоким бурением; дизъюнктивными затронуты не только породы палеозоя, но местами и мезозоя вплоть до верхнемеловых. Зоны краевых разрывов хорошо прослеживаются по геофизическим данным (М. В. Чирвинская), отражающим и структуру кристаллического основания (рис. 1). Северная зона краевых разрывов, отделяющих впадину от Воронежского массива намечается лишь в самом общем виде.

На востоке Днепровско-Донецкая впадина сочленяется с герцинидами Донецкого складчатого сооружения и его передовым Преддонецким прогибом посредством вытянутой в почти долготном направлении зоны, характеризующейся флексуобразными перегибами и нарушениями осадочного покрова, приуроченными, повидимому, к разломам в кристаллическом фундаменте<sup>(3,8)</sup>. На юге зона сочленения находит свое продолжение в поперечном грабене Украинского массива, отделяющем юго-восточную, Приазовскую его часть, переработанную герцинским тектогенезом, от остальной северо-западной. Этот грабен был выделен В. И. Лучицким и назван Молочно-Волчьей впадиной<sup>(5)</sup>, а Д. Н. Соболевым — Запорожским проломом<sup>(7)</sup>. В дальнейшем, учитывая некоторую неопределенность этих названий, будем именовать его Запорожским поперечным грабеном, что точнее указывает на его положение и генезис. Западная граница грабена определяется разломом, вдоль которого Днепр круто поворачивает на юг, восточная — идущими на Павлоград нарушениями (как это показано на прежней тектонической схеме<sup>(3)</sup>). В Запорожском поперечном грабене известны не только различные эффузивные породы верхнего палеозоя, но и мезозоя.

На западе, на продолжении наиболее погруженной (свыше 5000 м), осевой части Днепровско-Донецкой впадины находится Черниговский выступ залегающих сравнительно неглубоко (менее 3000 м) кристаллических пород докембрийского основания (рис. 2), составляющий ее западную окраину. К этому выступу приурочен давно известный Черниговский гравитационный максимум, происхождение которого объясняли самым

различным образом. Как показало опорное бурение, эта аномалия обусловлена в значительной степени наличием здесь в мощной толще осадочных пород, отнесенных к среднему и верхнему девону, не менее 10 самостоятельных покровов основных эффузивов (<sup>10</sup>).

Согласно геофизическим данным (В. В. Бондаренко), примерно по линии Гомель — Лоев проходит крупный региональный разлом, который

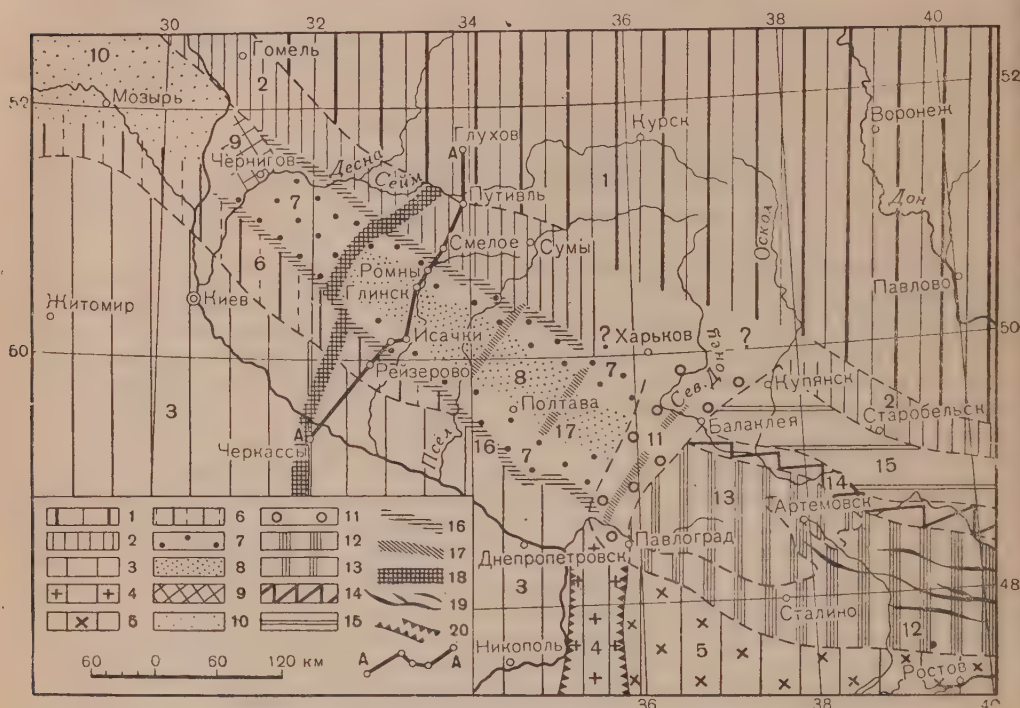


Рис. 1. Тектоническая схема области депрессий, расположенных между Воронежским и Украинским кристаллическими массивами. 1 — Воронежский кристаллический массив, 2 — южный погруженный склон Воронежского кристаллического массива, 3 — северо-западная (Днепровско-Бугская) часть Украинского кристаллического массива, 4 — Запорожский поперечный грабен Украинского кристаллического массива, 5 — юго-восточная (Приазовская) часть Украинского кристаллического массива с герцинскими изверженными породами, 6 — северный, погруженный склон Украинского кристаллического массива, 7 — Днепровско-Донецкий грабен, 8 — Центральная часть Днепровско-Донецкого грабена с мощным (местами около 2000 м) развитием мезокайнозой, 9 — Черниговский выступ, 10 — Припятская впадина, 11 — зона сочленения Днепровско-Донецкого грабена с Донецким складчатым сооружением и Преддонецким передовым прогибом, 12 — Донецкое складчатое сооружение, 13 — область северо-западного погружения Донецкого складчатого сооружения, 14 — зона окраинной мелкой складчатости и надвигов Донецкого складчатого сооружения, 15 — Преддонецкий передовой прогиб, 16 — зона краевых разрывов Днепровско-Донецкого грабена, 17 — зоны нарушений в отложениях карбона, 18 — Дзавовско-Кировоградская полоса региональных минимумов силы тяжести, 19 — основные антиклинальные складки Донецкого края, 20 — разломы, ограничивающие Запорожский грабен. Знаки 16—18 по М. П. Чирвинской, А—А— линия «генерального профиля»

отделяет Днепровско-Донецкую впадину от отличной по своему геологическому строению Припятской (Полесской) впадины. Излияния основных эффузивов района Чернигова генетически связаны с образованием как названного, так, повидимому, и других сопряженных с ним региональных разломов.

Следовательно, согласно новым данным, Днепровско-Донецкая впадина вырисовывается по своим размерам намного меньшей, чем это принималось раньше (<sup>1</sup>), и геологически представляет собой грабен — Днепровско-Донецкий. Такая трактовка тектонического характера этого региона в определенной мере возвращает нас к известным взглядам А. П. Карпинского о сбросовых ограничениях кристаллических массивов, именуемых теперь Воронежским и Украинским.

Центральная часть грабена характеризуется целым рядом региональных максимумов силы тяжести, которые, по мнению геофизиков (М. В. Чир-

винская, С. Я. Шерешевская), вызваны эффузивами черниговского типа. Зоны отрицательных значений силы тяжести отмечают наиболее нарушенные северную и южную краевые части грабена (3). Кроме продольных,

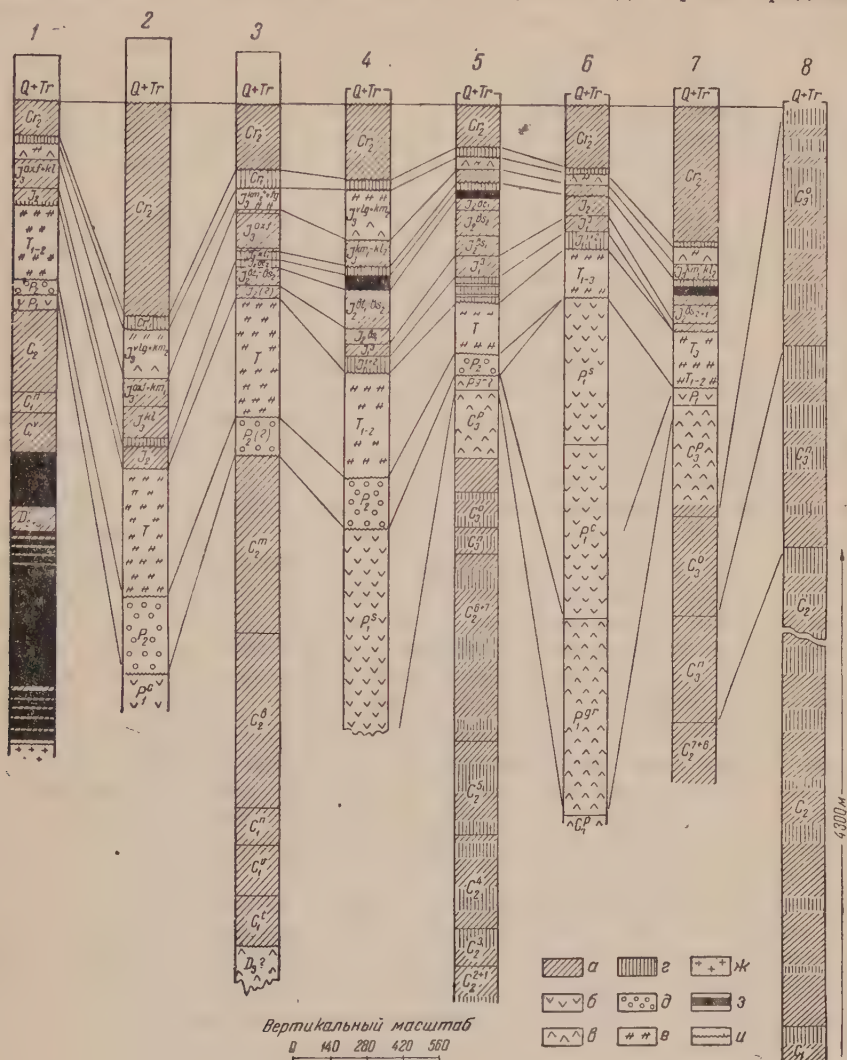


Рис. 2. 1 — Черниговский выступ — Любег, 2 — (Глинск) и 3 — (Солоха — Радченко — Михайловка) — Днепровско-Донецкий грабен, 4 — зона сочленения (Балаклеевский и Лозовский районы), 5 — (западная часть — Петровское — Гавриловка) и 6 — (восточная часть — Славянск — Краматорск — Покровское) — область погружения Донбасса, 7 — Преддонецкий прогиб (западная часть — с. Подвысокое), 8 — Донбасс (главная антиклиналь). Фации: а — морские, б — лагунные красноцветные карбонатно-галогенные, в — пестроцветные (преимущественно отложения опресненных лагун), г — континентальные сероцветные озерные и аллювиальные, д — континентальные пестроцветные, е — континентальные преимущественно озерные, пестроцветные, ж — кристаллические породы докембрийского основания, з — эффузивы, туфы, туфогенные породы, и — основные поверхности размыта.

Примечание. По новым данным мощность  $C_1$  в р-не Радченко достигает 1300 м

в грабене имеется и ряд поперечных, весьма узких полос нарушений, среди которых наиболее значительным, по М. В. Чирвинской, является предполагаемый разлом, совпадающий с Драбовско-Кировоградской полосой региональных минимумов силы тяжести (рис. 1).

В Днепровско-Донецком грабене развиты структуры, типичные для платформенных областей и нередко осложненные прорывами соли. Складчатые структуры донецкого типа здесь полностью отсутствуют.



Наиболее древние осадочные образования, вскрытые в пределах Днепровско-Донецкого грабена, относятся к среднему (?) и верхнему девону (рис. 2).

К концу живетского и началу франского времени мог быть приурочен главный этап формирования Днепровско-Донецкого грабена, сопровождавшийся излияниями основной лавы (черниговские и другие, предполагаемые, эффузивы). В верхнем девоне заполнявший грабен морской бассейн протягивался уже далеко на юго-восток в район Славянска, где в брекчии давно известны такие же верхнефранские известняки, как и на Исачковском куполе.

Нижне- и среднекаменноугольные отложения, значительно отличающиеся от пород донецкого карбона по мощности (рис. 2) и полным отсутствием метаморфизма, вскрыты сейчас не только в краевых, но и в центральных частях грабена (Солоха). К верхнему карбону, возможно, относятся известняки, залегающие под осадками нижней перми (Глинск). Нижнепермские осадки полузамкнутого бассейна вскрыты в районе Чернигова<sup>(4)</sup>; они литологически сходны с низами красноцветных образований района Глинска (рис. 2), ранее условно относившимися к нижней перми<sup>(3)</sup>. Верхнепермские континентальные осадки в пределах Днепровско-Донецкого грабена, широко развиты (рис. 2).

Триасовые пестроцветные образования выполняют весь грабен, достигая мощности в его центральных частях 600 м, что во много раз превышает мощности одновозрастных отложений соседних регионов (рис. 2). В нижнем и частью в среднем триасе имело место крупное опускание Днепровско-Донецкого грабена, особенно его центральных частей. Полоса резкого изменения мощностей триасовых отложений совпадает с восточной границей зоны сочленения грабена с Донецким складчатым сооружением и Преддонецким прогибом (рис. 1). Различие между этими районами сказывается в отсутствии в грабене морских отложений нижней и частью средней юры и в наличии значительной мощности пестроцветных образований самых верхов юры (рис. 2). Морские средне- и верхнеюрские отложения достигают своей максимальной мощности (до 400 м) в центральной части грабена. Нижнемеловые отложения характеризуются мощностями порядка 40—120 м.

Верхнемеловые отложения широко развиты и достигают в центральных частях грабена мощности 600—700 м. В верхнемеловое время Днепровско-Донецкий грабен, область его сочленения с Донецким кряжем, Преддонецкий прогиб и окраины Донбасса (а временами и Донецкий кряж) представляли единую область накопления мощных мело-мергельных толщ (рис. 2). Этот меловой покров скрыл от глаз исследователей не только природу Днепровско-Донецкого грабена, но и существенные различия в строении названных регионов (рис. 1, 2).

Украинское отделение  
Всесоюзного научно-исследовательского  
Геолого-разведочного нефтяного института

Поступил  
10 V 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- А. Д. Архангельский, Геологическое строение и геологическая история СССР, М., 1947. <sup>2</sup> А. А. Бакиров, Опыт изучения геологии кристаллического фундамента Русской платформы на основе опорного бурения, М., 1954. <sup>3</sup> И. Ю. Лапкин, С. Е. Черпак, М. В. Чирвинская, Бюлл. МОИП, отд. геол., 26, 2 (1952). <sup>4</sup> Ф. Е. Лапчик, ДАН, 97, № 6 (1944). <sup>5</sup> В. И. Лучицкий, П. И. Лебедев, Петрография Украины Изд. АН СССР, 1934. <sup>6</sup> В. Б. Порфирьев, К вопросу о нефтеносности Днепровско-Донецкой впадины. Материалы по нефтеносности Днепровско-Донецкой впадины, 1, Киев, 1941. <sup>7</sup> Д. Н. Соболев, О закономерностях геологического строения и распределения недровых богатств Амадоцийского (Большого Донецкого) бассейна и о линиях Карпинского, 1938. <sup>8</sup> Б. П. Стерлин, ДАН, 97, № 5 (1954). <sup>9</sup> А. Я. Стефаненко, А. С. Махнач, Палеозойские отложения северо-западной части Днепровско-Донецкой впадины, 5, Изд. АН БССР, 1953. <sup>10</sup> И. С. Усенко, И. Г. Бернадская, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1954).



А. Г. КОССОВСКАЯ и В. Д. ШУТОВ

**ОБ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ НОВООБРАЗОВАНИЯХ ЭПИДОТА  
И ЦОИЗИТА ИЗ МЕЗОЗОЙСКИХ И ВЕРХНЕПАЛЕОЗОЙСКИХ  
ОТЛОЖЕНИЙ ЗАПАДНОГО ВЕРХОЯНЬЯ**

(Представлено) академиком Н. М. Страховым 25 X 1955)

Статья посвящена описанию явлений эпигенетического растворения и появления новообразованных модификаций минералов группы эпидота, встречающихся в породах мощного терригенного комплекса мезозойских и верхнепалеозойских отложений Западного Верхоянья и Приверхоанского краевого прогиба.

Присутствие новообразованного эпидота в осадочных породах отмечалось Лаппараном <sup>(2)</sup>. Этим автором новообразованный эпидот был описан в девонских кремнистых сланцах Эльзаса, в ассоциации с новообразованным хлоритом, кварцем и альбитом. Эпидот в описанных Лаппараном породах встречается в виде округлых скоплений мельчайших кристалликов, погруженных в хлоритово-кремнистую массу вмещающей породы. Присутствие эпидота, так же как и других новообразованных минералов (хлорита, альбита), автор связывает с процессами эпигенетического преобразования туфогенного материала, составляющего основную часть описываемых пород.

В изученном нами разрезе мезозойских и верхнепалеозойских отложений обильное распространение минералов группы эпидота приурочено к песчаным и алевроитовым породам и фиксируется в разрезе трижды: в нижнем мелу, триасе и нижней перми.

Песчаники и алевролиты имеют полимиктовый состав. Основными компонентами терригенной части пород являются: свежие кислые плагиоклазы ряда альбит-олигоклаз, кварц, микроклин и редкие обломки пород, среди которых наиболее распространены кремнисто-глинистые сланцы и мелко мозаичные кварцевые агрегаты. В значительном количестве встречается биотит, обычно в большей или меньшей степени измененный — гидратизированный и хлоритизированный. Содержание тяжелой фракции в породах достигает иногда 5—6%, причем основными ее компонентами являются эпидот, цоизит и гранаты.

Обломочный материал отличается однородным составом в породах всех трех стратиграфических интервалов, что позволяет предполагать общность источников питания. Характер цемента пород различен. В нижнемеловых отложениях цементом служит новообразованный хлорит, и кальциевый цеолит — ломонтит. Цементом песчано-алевролитовых пород триаса служат хлорит и вторичный кварц. В нижнепермских отложениях доминирующая роль принадлежит кварцевому — регенерационному цементу; характерно присутствие также слюдистого (мусковитового) и реже хлоритового цемента <sup>(1)</sup>.

Во всех изученных породах обломочные зерна эпидота и цоизита несут ясные следы эпигенетического («внутрислоистого») растворения и замещения другими минералами. Замещающим минералом в нижнемеловых породах служит кальцит, в триасовых и нижнепермских — кварц.

Растворение зерен эпидота и цоизита выражается как бы в истачивании поверхности обломков и проникновения замещающего минерала в виде мелких зубчиков и остроугольных бухточек в тело зерен. Часто в результате разъедания обломки эпидота приобретают неправильную причудливую форму или оказываются разобщенными на несколько изолированных частей с одинаковой оптической ориентировкой (см. рис. 1).

Растворенные зерна цоизита имеют характерную зубчатую форму. Их ограничения бывают покрыты удлинёнными вытянутыми зубчиками, напоминающими по форме сосульки.

В породах всех трех горизонтов, где присутствуют обломочные эпидот и цоизит, фиксируется одновременное нахождение и новообразованных модификаций этих минералов. Формы новообразованных эпидота и цоизита довольно разнообразны.

В нижнемеловых отложениях встречаются две разновидности новообразованного эпидота:

1) Тонкоагрегатные скопления буроватого цвета с высоким показателем преломления ( $n > 1,700$ ), высокой поляризационной окраской с характерным пятнистым распределением радужных цветов. Тонкоагрегатные скопления эпидота образуют каемки, обрастающие зерна полевого шпата и кварца, или развиваются по этим минералам в виде неправильных древовидно-разветвленных образований или отдельных мелких вкрапленников и участков.

2) Вторая разновидность эпидота встречается в виде хорошо ограниченных призматических прозрачных кристалликов размером от 0,05 до 0,20 мм. Призматические кристаллики вытянуты по оси  $b$ . Грани призматической зоны (001) и (100) часто ограничивают кристалл, пересекаясь под углом 113—115°. Помимо граней (100) и (001), в ряде случаев хорошо развитыми оказываются грани призмы (111). Плоскость оптических осей близка к плоскости (010). Светопреломление новообразованного эпидота  $N_g = 1,776 \pm 0,002$ ,  $N_p = 1,727 \pm 0,002$ ,  $N_g - N_p = 0,005$ . Наряду с эпидотом часто встречаются кристаллики цоизита с аномальной, индигово-синей интерференционной окраской.

Мелкие кристаллики эпидота и цоизита могут в виде однородной сыпи развиваться по обломочным зернам полевых шпатов, реже кварца. При этом в шлифах удастся наблюдать спаивание обломочных зерен кварца и полевого шпата кристалликами эпидота, развитыми по поверхности соприкасающихся терригенных зерен.

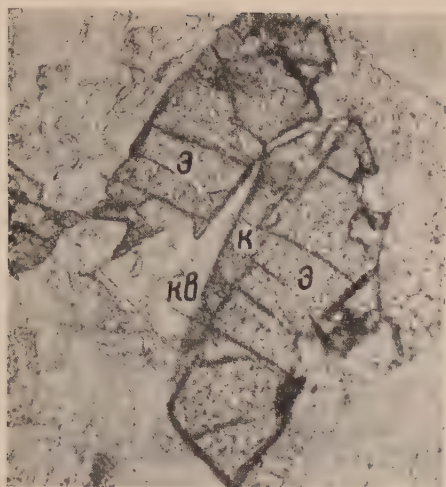
В триасовых и нижнепермских отложениях присутствуют три разновидности новообразованных эпидота и цоизита:

а) «Дендритовидные» натечные формы эпидота, заполняющего поровые пространства в породе. Неправильная, часто причудливая форма этих образований обуславливается размерами и конфигурацией порового пространства. Наряду с эпидотом в порах породы иногда присутствует и изотропный зеленый хлорит с  $n = 1,546$ . Образования эпидота имеют шагреньевую поверхность, обладают характерной «эпидотовой» интерференцией и показателем преломления выше 1,700.

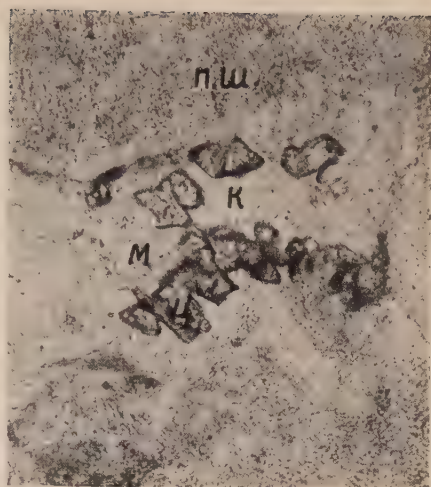
б) Мелкие кристаллики цоизита ромбоэдрического габитуса. Размер кристалликов 0,05—0,08 мм. Кристаллики цоизита имеют прямое погасание, серую или аномальную индигово-синюю интерференционную окраску; некоторые кристаллики в сходящемся свете дают двуосновную фигуру в виде распылчатой ветви гиперболы. Обычно кристаллики цоизита располагаются по периферии обломочных зерен кварца и полевых шпатов; промежутки между ними заполнены новообразованным кварцем (рис. 2 и 3).

в) «Корочки» или «оторочки» цоизита, облекающие терригенные зерна как эпидота, так и цоизита. Ширина новообразованных оболочек не превышает 0,02—0,08 мм. Корочки цоизита имеют более низкое светопреломление и несколько иную интерференционную окраску, чем обломочные зерна, которые они окружают (см. рис. 4).





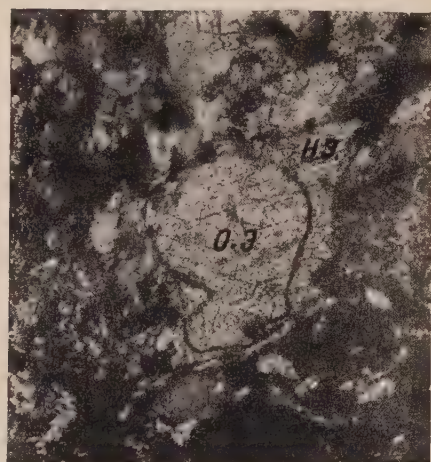
1



2



3



4

Рис. 1. Растворенные зерна эпидота (э) в песчаниках нижнепермского возраста; замещающими минералами являются кальцит (к) и кварц (кв). При одном николе; 150X

Рис. 2. Аутигенные кристаллики диопсита (ц), образованные по периферии терригенных зерен полевого шпата (п. ш.). Промежутки между зернами заполнены вторичным кварцем (к) с включениями сноповидных агрегатов мусковита (м). При одном николе; 150X

Рис. 3. Друзовидная корочка аутигенного эпидота (э), образованная в поровом пространстве породы по периферии регенерированного зерна полевого шпата (п. ш.). В новообразованную корочку эпидота включены аутигенные кристаллы альбита (а.). Песчаник нижнего триаса. При одном николе; 150X

Рис. 4. Новообразованная каемка эпидота (н. э.) на обломочном зерне того же минерала (о. э.). Песчаник нижнепермского возраста. Никולי +; 150X





Формирование в изученных отложениях новообразованных эпидота и цоизита, так же как и хлорита, связано с эпигенетическим преобразованием первичного глинистого и глинисто-карбонатного вещества, цементирующего песчаники и алевриты.

Образование хлоритового и хлоритово-кремнистого цемента за счет глинистого вещества хорошо прослеживается при изучении верхней части нижнемеловых отложений <sup>(1)</sup>.

Однако, если хлорит в изученном разрезе имеет очень широкое распространение, то новообразованный эпидот встречается только в породах тех горизонтов, где одновременно присутствует и обломочный эпидот. Видимо, мелкие зернышки обломочного эпидота и цоизита представляли как бы «затравки», способствующие возникновению новообразованных модификаций этих минералов.

Институт геологических наук  
Академии наук СССР

Поступило  
16 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Г. Коссовская, В. Д. Ш у т о в, ДАН, 103, № 6 (1955). <sup>2</sup> J. L a p -  
p a g e n t, Bull. du service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine, 1, 47 (1923, 1924).



ПЕТРОГРАФИЯ

М. А. ЛИЦАРЕВ

**О ВОЛЛАСТОНИТЕ ИЗ АРХЕЙСКОГО МЕТАМОРФИЧЕСКОГО  
КОМПЛЕКСА АЛДАНСКОГО МАССИВА**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 12 X 1955)

Среди архейских кристаллических сланцев и гнейсов, слагающих район левобережья среднего течения р. Эмельджак (Алданский район, Якутская АССР), встречены прослои волластонитсодержащих пород, залегающих согласно с вмещающей толщей. Отдельные пласты, сложенные волластонитсодержащей породой, прослежены в непрерывных обнажениях на расстоянии нескольких сотен метров\*.

Находки волластонита в архее Алданского массива являются некоторой неожиданностью, так как до сих пор в алданском архее волластонит не встречался (1<sup>-3</sup>). Район характеризуется широким развитием биотитовых, гиперстеновых, гиперстен-роговообманковых, биотит-роговообманковых и диопсидовых гнейсов и сланцев, а также диопсидовых, диопсид-скаполитовых и диопсид-флогопитовых пород; кальцифилы в районе играют явно подчиненную роль. Толща метаморфического комплекса повсеместно прорвана интрузиями гранитного состава. Вмещают волластонитсодержащие прослои почти мономинеральные диопсидовые породы (95—98% диопсида) и мигматизированные диопсидовые гнейсы (существенно диопсид-полевошпатово-кварцевые породы) (см. табл. 1).

Волластонитсодержащие прослои обладают очень четкой полосчатостью, обусловленной чередованием пропластков зеленых или серо-зеленых скаполит-диопсидовых пород и белых — волластонитовых пород; мощность отдельных пропластков от 1—2 до 18—20 мм.

Скаполит-диопсидовые породы волластонитсодержащих прослоев серо-зеленого или зеленого цвета, среднезернистые (величина зерна 1,0—2,0 мм), обладают хорошо выраженной сланцеватой текстурой. Главные минералы породы: диопсид (60—80%), скаполит (10—30%) и микроклин-пертит (до 7%). Последний замещается по периферии зерен плагиоклазом (олигоклаз № 20). Из второстепенных минералов встречены сфен, кварц и волластонит. Структура породы гранобластовая. Собственно волластонитовые породы белого цвета, средне- или крупнозернистого сложения (размер зерна от 1—3 до 6—7 мм и более). Сложены они в основном волластонитом, диопсидом, скаполитом и микроклин-пертитом; в качестве примеси присутствуют сфен, плагиоклаз, кварц, кальцит и апатит. Микроклин-пертит образует крупные неправильные зерна с большим количеством пертитовых вростков альбита в форме узких полосок, веретенец или округлых неправильных пятен. По периферии зерна микроклин-пертита обычно альбитизированы: образуются каемки альбит-олигоклаза с мелкими мирмекиновыми вростками. Кварц присутствует в незначительном количестве в виде самостоятельных неправильных лапчатых или округлых зерен величиной

\* Обнажения волластонитсодержащих пород в карьерах №№ 1 и 3 были показаны нам В. А. Галюком при ознакомлении с районом.

от 0,03 до 0,60 мм, обладающих волнистым угасанием. Кальцит встречается совместно с волластонитом и замещает его.

Таблица 1

Схематический разрез по стенке карьера № 3 (сверху вниз). А — диопсидовые, диопсид-скаполитовые, диопсид-полевошпатовые и кварц-диопсидовые породы, диопсидовые и диопсид-скаполитовые сланцы и гнейсы; Б — волластонитосодержащие породы; В — гранит

Мощность и м		Количественно-минералогический состав в %						
		микроклин-пертит	кварц	диопсид	плаггиоклаз	скаполит	волластонит	магнетит
	А			100				
0,8	А	62	15	8	10			
0,2	А	10	83	7				
0,05	А	75		15	10			
0,06	В	70	30					
0,04	А		50	10	15	25		
0,2	Б			20		20	60	
0,35	А	10	80	10				
1,2	А	55	20	10	10			5
0,06	А			25		70		
0,05	Б	7	5	35		45	5	
0,5	А	50	15	8	25			
0,7	В	75	9	15				
	А			100				

Волластонит является главным минералом породы и составляет от 20 до 70% площади шлифа. Представлен обычно удлиненными по оси *b* шестоватыми кристаллами с совершенной спайностью по (100) и (001), пересекающейся под углом 86—87°; цвет его белый, блеск перламутровый; размер кристаллов от долей миллиметра до 10—12 см в крупнозернистых мономинеральных гнездах. В шлифе — бесцветный, интерференционные окраски низкие (серые I порядка), удлинение  $\pm$ , что очень характерно для волластонита; с удлинением совпадает  $N_m$ . В иммерсионных препаратах установлены следующие показатели преломления:  $N_g = 1,635 \pm 0,003$ ;  $N_m = 1,631 \pm 0,003$ ;  $N_p = 1,615 \pm 0,003$ . Двупреломление  $N_g - N_p = 0,020$ . (—)  $2V = 40 \pm 2^\circ$ . Зерна волластонита почти постоянно корродированы по периферии и нередко наблюдается замещение волластонита кальцитом; при этом, кроме кальцита, образуется кварц.

Химический анализ отобранного под лупой волластонита приведен в табл. 2. Материал для анализа взят из центральной части верхнего прослоя волластонитовых пород, вскрытых в карьере № 3 (уступ № 1).

Таблица 2

Химический анализ алданского волластонита \*

Окислы	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O +	H <sub>2</sub> O -	П.п.п.	Сумма
Содерж. в %	49,36	0,00	0,58	0,00	1,22	0,04	0,50	47,81	0,35	0,00	0,00	0,00	0,61	100,47

\* Аналитик М. Г. Замуруева, ИГН АН СССР.

Из пересчета анализа видно, что в твердом растворе волластонита (Ca, Mg, Fe, Mn) SiO<sub>3</sub> содержится 91,98% CaSiO<sub>3</sub> (собственно волластонит), 1,21% MgSiO<sub>3</sub>, 2,24% FeSiO<sub>3</sub> и 0,13% MnSiO<sub>3</sub>. В качестве примеси присутствует кальцит в количестве 1,40%. Помимо основных, наиболее важ-



ных элементов, входящих в состав волластонита, спектральный анализ\* чисто отобранного материала показал присутствие тысячных долей Ba, Sr и Ti.

Порошкограмма\*\* минерала снята была при Fe-излучении в камере диаметром 57,9 мм при  $d = 0,6$  мм. Сравнение результатов анализа с данными эталонного образца финского волластонита, приведенными в рентгенометрическом определителе минералов (4), показывает несомненную близость этих минералов (см. табл. 3).

Кривая нагревания\*\*\* волластонита никаких характерных точек не имеет, кроме одного небольшого эндотермического эффекта, связанного с переходом волластонита в псевдоволластонит. Обратимое превращение в псевдоволластонит совершается по различным источникам при 1180—1200°. В нашем случае начало перехода происходит при 1250°. Небольшое завышение температуры превращения связано, повидимому, с примесью различных компонентов (MgO, MnO и др.) или, что также возможно, с большой скоростью нагревания.

Таблица 3

№ п/п	Волластонит алданский		Волластонит финский		№ п/п	Волластонит алданский		Волластонит финский	
	I	$d\alpha$	I	$d\alpha$		I	$d\alpha$	I	$d\alpha$
1	5	3,84	5	3,88	19	2	1,883	3	1,865
2	2	3,60	—	$\beta$ -5	20	5	1,832	5	1,817
3	5	3,50	4	3,51	21	5	1,759	4	1,743
4	2	3,39	—	$\beta$ -6	22	7	1,725	7	1,705
5	8	3,30	8	3,30	23	6	1,610	2	1,615
6	6	3,09	4	3,08	24	3	1,540	6	1,594
7	10	2,97	10	2,963	25	4	1,481	4	1,522
8	1	2,81	1	2,794	26	4	1,464	6	1,471
9	4	2,72	3	2,706	27	5	1,364	5	1,448
10	2	2,54	3	2,535	28	2	1,344	1	1,385
11	5	2,47	4	2,460	29	2	1,270	6	1,355
12	1	2,42	—	$\beta$ -45	29a	1	1,241	2	1,329
13	5	2,34	5	2,326	30	3	1,216	3	1,262
14	6	2,30	4	2,246	31	4	1,177	—	—
15	6	2,19	6	2,165	32	2	1,139	5	1,210
16	3	2,03	4	2,004	33	3	1,109	2	1,170
17	3	1,968	2	1,974	34	3	1,095	4	1,136
18	1	1,928	—	$\beta$ -21	35	3	1,041	3	1,105
								4	1,091
								4	1,030

По данным Пикока (5), низкотемпературный метасиликат кальция образует две модификации: триклинную (волластонит) и моноклинную (параволластонит). Все свойства этих модификаций почти одинаковы, за исключением оптической ориентировки минерала, выражающейся наиболее четко в угле между плоскостью оптических осей и осью двойниковой зоны, который, по Пикоку, равен 4° в случае волластонита и 0° в случае параволластонита. Помимо этого для волластонита, в отличие от параволластонита, характерно асимметричное расположение интерференционных пятен на рентгенограмме вращения.

Для определения нашего минерала мы использовали обе возможности. На рис. 1 (на вклейке к стр. 44) приведена рентгенограмма вращения\*\*\*\*,

\* Спектральный анализ волластонита проведен в спектроскопической лаборатории ИГН АН СССР.

\*\* Рентгенометрические исследования произведены Н. Н. Слудской, ИГН АН СССР.

\*\*\* Термический анализ проведен в термической лаборатории ИГН АН СССР.

\*\*\*\* Снимок сделан в Институте кристаллографии АН СССР.

снятая с кристалла нашего волластонита. В правой части диаграммы симметричность пятен наблюдается довольно четко, чего нельзя сказать о левой ее части. Вероятнее всего, здесь мы имеем дело с триклинной модификацией метасиликата кальция — волластонитом.

Угол погасания нашего минерала колебался в довольно широких пределах, поэтому для уточнения оптической ориентировки минерала решено

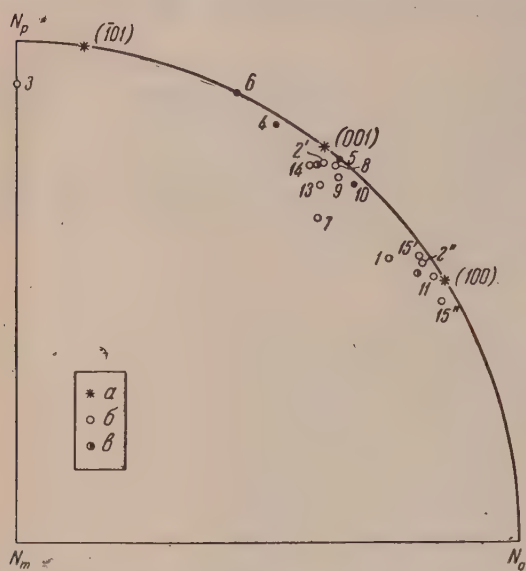


Рис. 2. Диаграмма положения полюсов плоскостей спайности волластонита, отнесенных к осям оптической индикатрисы. *a* — теоретическая ориентировка оптической индикатрисы по В. С. Соболеву; *b* — полюсы плоскостей спайности алданского волластонита по отдельным замерам; *v* — средние значения положения полюсов плоскостей спайности алданского волластонита

ориентировки волластонита, в данных Пикока.

Учитывая пластовое и линзообразное залегание волластонитовых пород, приуроченность их к определенным частям стратиграфического разреза архейских парапород и согласное с ними залегание, а также имея в виду характерную полосчатость волластонитовых пород и их минералогический состав, можно думать, что образование волластонитовых пород связано с метаморфизмом первично-осадочных отложений известково-кремнистого состава.

Институт геологических наук  
Академии наук СССР

Поступило  
10 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. С. Коржинский, Тр. ЦНИГРИ, в. 71 (1936). <sup>2</sup> Д. С. Коржинский, Тр. ЦНИГРИ, в. 86 (1936). <sup>3</sup> Д. С. Коржинский, Труды ИГН АН СССР, в. 61 (1945). <sup>4</sup> Рентгенометрический определитель минералов, ч. I, Зап. ЛПИ, 2, в. 2 (1928). <sup>5</sup> М. А. Реасоск, Am. J. of Sci., 30 (1935). <sup>6</sup> В. С. Соболев, Федоровский метод, 1954.

В. Р. ВОЛОБУЕВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЧВЕННО-КЛИМАТИЧЕСКИХ ОТНОШЕНИЙ С УЧЕТОМ РАДИАЦИОННОГО БАЛАНСА ЗЕМНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

(Представлено академиком И. В. Тюриным 5 X 1955)

В проведенных мною исследованиях <sup>(3,4)</sup> было показано, что при всей сложности почвенно-климатических соотношений в них достаточно явственно устанавливается ряд общих зависимостей. В исследованиях почвенно-климатических соотношений в качестве основных климатических элементов были приняты годовое количество осадков ( $P$ ) и средняя годовая температура воздуха ( $t$ ). Эти характеристики: а) выражают наиболее существенные стороны явлений, б) выражаются в форме, позволяющей дать однозначную общеземную характеристику, в) допускают дальнейшее расширение и уточнение признаков. Кроме того, для них имеется достаточное количество фактических данных, характеризующих более или менее равномерно поверхность всей земной суши. На основе этих характеристик был выяснен ряд закономерностей географии почв и растительности, исследована связь между климатом и содержанием гумуса и карбонатов в почве, изменением рН почв и др.

Очевидно, однако, что использованием таких обобщенных климатических характеристик, как годовая сумма осадков и средняя годовая температура, можно было ограничиться только на первых этапах исследований <sup>(1,5,8)</sup>. Ясно было, что в дальнейших исследованиях должны быть приняты и другие показатели теплового режима и увлажнения, которые будут более точными в физическом смысле или более полно выражающими гидротермические условия <sup>(4)</sup>.

Дальнейшее углубление установленных почвенно-климатических зависимостей мыслимо было осуществить, опираясь на идеи А. А. Григорьева <sup>(6,7)</sup>, указавшего, что соотношение радиационного баланса с осадками имеет определяющее значение в развитии основных физико-географических процессов. Появление в составе «Морского атласа» карт теплового баланса земной поверхности <sup>(2)</sup> позволило провести новое исследование почвенно-климатических соотношений, используя в качестве показателя тепловых условий местности величину, вполне определенную в физическом отношении, именно, радиационный баланс земной поверхности. Для целей характеристики условий увлажнения использованы карты осадков отдельных материков и стран, опубликованные в новейших географических работах или составленные по новым данным метеорологических станций.

Исследование выполнено методом почвенно-климатических ареалов <sup>(3)</sup> и заключалось в следующем. На почвенные карты материков и отдельных стран накладывалась калька с нанесенными изогиями и изолиниями радиационного баланса, и затем по всем крупным контурам почв основных генетических типов «снимались» отметки, наносившиеся на график, у которого по оси абсцисс отложено годовое количество осадков, а по оси ординат — значения радиационного баланса. Количество климатических отметок было взято такое, чтобы они в своей совокупности достаточно вы-



являли общий вид климатического ареала того или другого почвенного типа.

Уже из конфигурации климатических ареалов наиболее изученных почв — таких, как сероземы, каштановые, черноземы, почвы тундр — можно

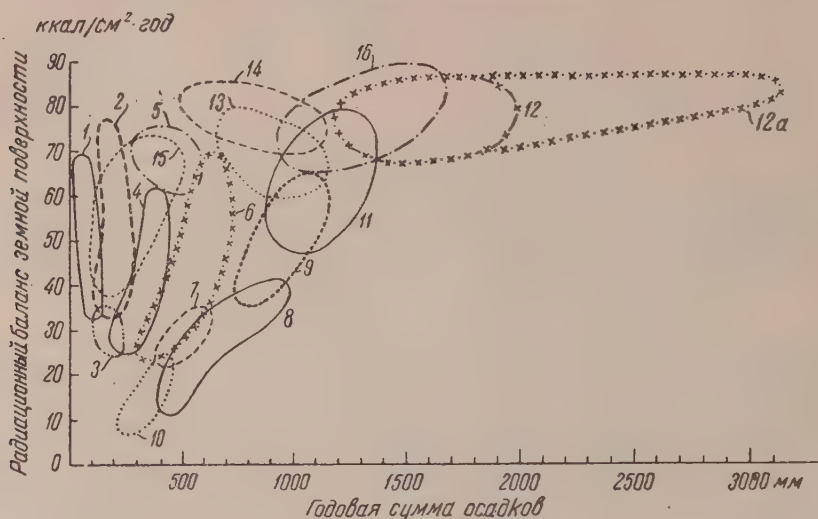


Рис. 1. Почвенно-климатические ареалы основных почвенных типов мира: 1 — пески пустынь; 2 — сероземы; 3 — бурые почвы полупустынь; 4 — каштановые СССР и США; 5 — каштановые Африки; 6 — черноземы; 7 — серые лесные; 8 — подзолы и подзолистые почвы; 9 — бурые лесные; 10 — почвы тундр; 11 — желтоземы; 12 — красноземы и латериты (основной ареал и более редкое распространение); 13 — коричневые почвы сухих лесов и кустарников (Африка); 14 — черные почвы саванн и тропических прерий; 15 — светлобурые почвы тропических полупустынь; 16 — красно-бурые почвы саванн

усмотреть наличие определенной связи распределения почв с суммой осадков и величиной радиационного баланса (см. рис. 1). Ареал песков пустынь занимает крайнее левое положение, правее располагаются ареалы бурых почв полупустынь и сероземов, затем каштановые почвы умеренных широт и «каштановые» Африки. Далее в один ряд можно расположить почвы: серые лесные, черноземы, коричневые сухих лесов и красно-бурые почвы тропиков, регуры. Крайнее правое положение занимает ряд почв: тундровые, подзолы, бурые, лесные, желтоземы, красно-бурые саванны, красноземы и латериты. Эти ряды располагаются в последовательности возрастающей увлажненности.

Очерчивая эти ряды граничными линиями с выделением основных полей и переходных между ними, получаем общую систему кривых с тем же числом полей-гидрорядов (*A, B, C, D, E, F*), что и в системе, разработанной в координатах *t* (средняя годовая температура) и *P* (годовое количество осадков) <sup>(4)</sup>, но с кривизной обратного знака.

Математическая обработка показала, что все полученные кривые укладываются в общую зависимость

$$0,64 \log R = \log P - H, \quad (1)$$

где *R* — радиационный баланс земной поверхности в килокалориях на 1 см<sup>2</sup> в год; *P* — годовое количество осадков в мм; *H* — величина постоянная для каждого криволинейного ряда.

Новая система кривых (см. рис. 2), вычисленная на основе зависимости (1), лишь незначительно разошлась с первоначально найденным пучком кривых. Далее мы провели подразделение графика на термические ступени или терморяды. При этом терморядов оказалось семь, так же как и в системе координат *P—t* <sup>(4)</sup>.



В итоге была получена новая гидротермическая система линий (рис. 2), в которой каждый гидроряд расчленен на термические ступени — гидротермотипы.

Сопоставление этой гидротермической системы с прежней, выполненное путем параллельного составления карт зон увлажнения (СССР, Западная

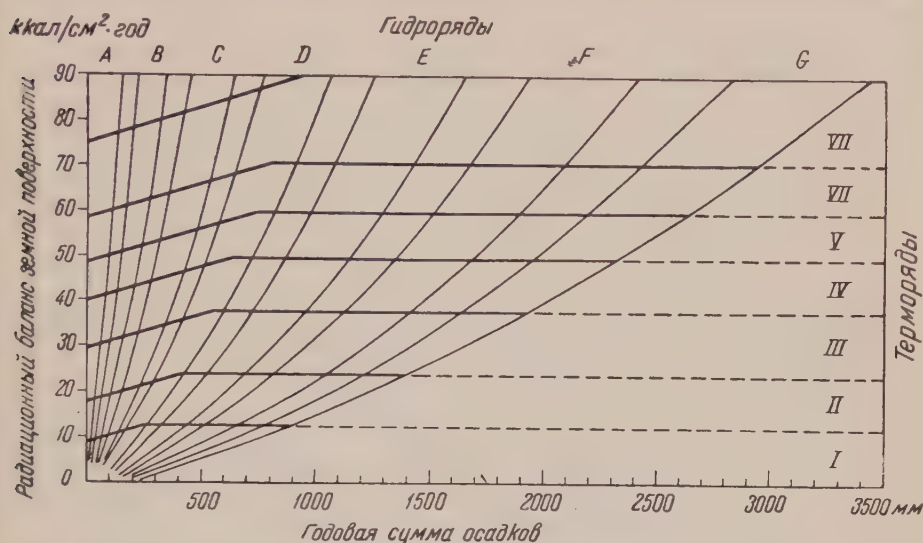


Рис. 2. Система почвенных гидротермотипов. Гидроряды: А — пустынный; В — сероземный; С — каштановый; D — черноземный; E — подзолистый; F — глеево-подзолистый. Терморяды: I — арктический; II — субарктический; III — умеренно-холодный; IV — умеренный; V — умеренно-теплый; VI — субтропический, VII — тропический

Европа, Африка, Сев. Америка) по  $P-t$  и по  $P-R$ , показало, что эти карты в общем очень близки между собой, но в некоторых случаях карта зон увлажнения, составленная с использованием  $R$ , оказалась в большем соответствии с фактической географией почв, чем карта на основе  $P-t$ . Наоборот, при сопоставлении карт термических зон, также параллельно составленных с использованием  $t$  и  $R$ , конфигурация зон хотя и была сходна, но в случаях больших расхождений между термическими зонами по  $t$  и  $R$  зоны, составленные с использованием  $t$ , оказывались в большем соответствии с фактической географией почв. Это можно объяснить таким образом, что, повидимому, для ряда химических реакций процесса почвообразования имеет значение не только общий баланс тепла, но и энергетический уровень, т. е. их термическая напряженность. Очевидно, для характеристики собственно термических условий почвообразования в равной мере важно знание как баланса тепла, так и температурных условий.

Институт почвоведения и агрохимии  
Академии наук АзербССР

Поступило  
5 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. И. Будыко, Испарение в естественных условиях, Л., 1948.
- <sup>2</sup> М. И. Будыко, Т. Г. Берлянд, Л. И. Зубенок, Тепловой баланс земной поверхности. Морской атлас, 2, лист 41, 1953.
- <sup>3</sup> В. Р. Волобуев, Почвоведение, № 1, 3 (1945).
- <sup>4</sup> В. Р. Волобуев, Почвы и климат, Баку, 1953.
- <sup>5</sup> И. П. Герасимов, В. М. Фридлянд, В. Р. Волобуев, Изв. АН СССР, сер. геогр., № 4, 83 (1954).
- <sup>6</sup> А. А. Григорьев, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., № 2 (1946).
- <sup>7</sup> А. А. Григорьев, Изв. АН СССР, сер. геогр., № 6, 41 (1954).
- <sup>8</sup> С. В. Зонн, Изв. АН АзербССР, № 2, 101 (1954).



МИКРОБИОЛОГИЯ

М. И. ГОЛЬДИН

**НОВЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ ВИРУСОВ РАСТЕНИЙ**

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 3 X 1955)

Подобно тому как в микробиологии широко применяется метод получения чистой культуры из одной клетки, чистую культуру вирусов растений пытаются получить из одного некроза (<sup>1</sup>). О. Капица (<sup>1</sup>) на стр. 10 своей диссертации отмечает, что метод одноклеточной культуры дает надежные результаты для получения чистой исходной формы. На стр. 72 автор пишет, что этот метод не является абсолютно надежным. И далее на стр. 84 признает, что, например, крупные некрозы постоянно содержат смесь вирусов. Дженсен (<sup>3</sup>), впервые предложивший метод одноклеточной культуры, а также Кункель (<sup>4</sup>) и Прайс (<sup>5</sup>) признают, что применение такого приема позволяет лишь в большинстве случаев, но далеко не всегда получать изолированный штамм.

По опытам Фридрих-Фрекса, Мельхерса и Шрамма (<sup>2</sup>), даже при условии предварительного разведения вирусного белка в  $10^{-6}$  степени, в 5,3% случаях из одного некроза была получена смесь штаммов. Поскольку значение одноклеточной культуры именно и заключается в возможности гарантированного получения изолированной формы вирусов, такие результаты в значительной мере обедняют ценность метода. Дело в том, что площадь одного некроза, по сравнению с площадью вирусной частицы, слишком большая величина. На территории некроза в инактивированном или просто в адсорбированном виде могут находиться различные вирусные частицы, которые будут засорять и при дальнейших пассажах одноклеточную культуру. Нельзя также надеяться, что путем обработки поверхности листа после заражения испытуемым соком сильной струей водопроводной воды возможно удалить ничтожно малые частицы посторонних вирусных частиц. Каким же способом можно было бы устранить это осложнение? Заражение, возникающее в той или иной точке на поверхности листа *N. glutinosa* (или другого растения; отвечающего местным некрозом), распространяется в виде некроза во всю толщу листа и переходит на его нижнюю сторону. В случае, если на пути распространения вируса встретится жилка, то последняя также будет в этом месте некротизирована.

Как показали наши опыты (см. табл. 1), отрезок некротизированной жилки длиной в 0,5 см содержит достаточное количество вирусных частиц, способных вызвать заражение чувствительного к этому вирусу растения.

Мы применяли следующую методику. Поверхность листа, как обычно, заражается испытуемым соком, но предпочтительно в районе жилок. Через несколько дней фламбированным лезвием безопасной бритвы делается срез некротизированного участка нижней жилки длиной в 1—0,5 см. Срез растягивается в микроступке с добавкой карборунда и затем 2—3 петлей воды.

Очевидно, что в жилку нижней поверхности листа в данном случае могли проникнуть исключительно частицы вируса, принимавшие участие в образовании некроза и размножившиеся в нем. В отличие от эпидемического, кусочек жилки легко отделяется от остальной части листа. Таким образом, предлагаемый нами «метод нижней жилки» позволяет уже с первого пассажа

получать материал безусловно свободный от посторонних частиц, которые, сколько бы их ни было, останутся в верхней части листа. Можно ли этот метод применить и для выделения Х-вируса картофеля? Как известно, концентрация этого вируса в соке чувствительного растения значительно

Таблица 1

Опыты с вирусами мозаики табака

Номер опыта	Число некрозов на листьях глутинозы при заражении	
	вырезанным некрозом	срезом нижней жилки под этим некрозом
1	20	4
2	2	1
3	5	2
4	2	3
5	1	1

Таблица 2

Опыты с Х-вирусом картофеля

Номер опыта	Число некрозов на листьях гомфрены при заражении	
	вырезанным некрозом	срезом нижней жилки под некрозом
1	6	6
2	22	8
3	18	0
4	—	31
5	—	14

ниже концентрации вируса мозаики табака и даже при введении сравнительно массивных доз заражение Х-вирусом картофеля не всегда удается. Но как видно из табл. 2, для заражения растения-индикатора *Gomphrena globosa* Х-вирусом картофеля достаточно одного кусочка некротизированной жилки. Следовательно, наш прием может быть применен не только для разделения вирусов из группы вируса мозаики табака, но и Х-вируса картофеля и других вирусов.

Институт микробиологии  
Академии наук СССР

Поступило  
3 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА •

О. Капица, Адекватная изменчивость вируса табачной мозаики при воздействии повышенных температур, Диссертация, М., 1954. <sup>2</sup> Н. Friedrich-Frekса, G. Melchers, G. Schramm, Biol. Zbl., 65, 7/12, 187 (1946). <sup>3</sup> J. Jensen, Phytopath., 23, 12, 964 (1933). <sup>4</sup> L. Kunkel, Phytopath., 24, 1, 13 (1934). <sup>5</sup> W. Price, Phytopath., 24, 7, 743 (1934).



МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Р. В. ФЕДОРОВА

**О РАЗЛИЧИЯХ ПЫЛЬЦЫ ДИКОРАСТУЩИХ И КУЛЬТУРНЫХ  
ЗЛАКОВ**

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 18 XI 1955)

Строение пыльцы злаков очень однообразно. Как известно, пыльцевые зерна злаков имеют сферондальную, шаровидную или яйцевидную форму и характеризуются наличием только одной зародышевой порой. Пора представляет собою крупное или овальное отверстие, окруженное околопоровым валиком и прикрытое интиной с утолщением над порой в виде колпачка (operculum).

Как правило, между величиной пыльцевых зерен и диаметром поры существует прямая зависимость: чем больше пыльцевое зерно, тем больше пора. Исключение представляют крупные пыльцевые зерна кукурузы, имеющие непропорционально малую пору. Скульптура или другие какие-либо образования на оболочке пыльцевых зерен отсутствуют.

Таким образом, в морфологии пыльцевых зерен злаков не существует каких-либо значительных различий, которые можно было бы использовать для видовых определений. Кроме того, затруднения возникают вследствие широкого распространения злаков и обширности этого семейства, включающего более 500 родов и около 4500 видов. Этими причинами можно объяснить то, что до настоящего времени при пыльцевых анализах не производятся попытки определений пыльцевых зерен злаков до вида. Однако в практике пыльцевого анализа (?) известен опыт разделения ископаемой пыльцы злаков на две группы: культурных и дикорастущих растений.

Для целей пыльцевого анализа нами была изучена рецентная пыльца нескольких видов культурных и дикорастущих злаков. Эти данные, а также литературные источники показали, что культурные злаки имеют более крупную пыльцу, чем дикорастущие, и могут быть выделены в особую группу даже только по одному этому признаку. Размеры пыльцы культурных злаков превышают 40  $\mu$  чаще около 50—60  $\mu$  и в одном случае (для кукурузы) — свыше 100  $\mu$ . Для дикорастущих злаков характерны меньшие размеры пыльцы, главным образом до 40  $\mu^*$  (см. табл. 1 и рис. 1).

Помимо размеров, диагностическим признаком может служить форма пыльцевых зерен: у культурных растений она бывает яйцевидной, вытянуто-эллипсоидной и др., тогда как у дикорастущих преобладает шаровидная или близкая к шаровидной форма.

Существуют и другие признаки, типичные для каждой из этих групп: расположение поры (у культурных растений положение поры боковое или пора слегка сдвинута к боковой стороне пыльцевых зерен; у дикорастущих — преимущественно полярное положение поры), диаметр поры, околопорового валика, толщина оболочки и др.

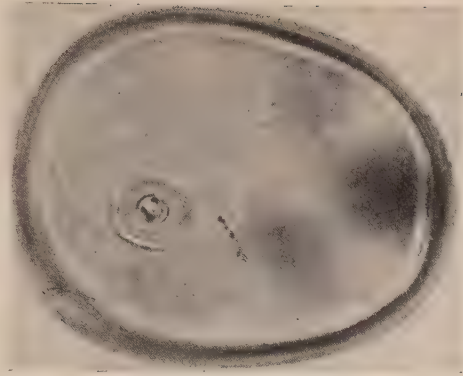
Таким образом, в определениях пыльцы злаков наряду с биометрическим методом следует использовать данные морфологии.

\* По данным Фирбаса (?), изучавшего 215 видов, существует несколько дикорастущих злаков, пыльца которых не отличается от пыльцы культурных злаков. Эти виды (*Elymus* и др.) при пыльцевых анализах Фирбасу удалось выделить по их экологическим особенностям.

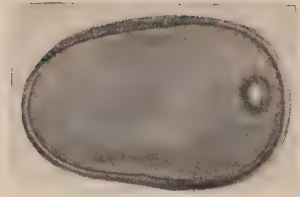
Размеры пылевых зерен некоторых культурных и дикорастущих злаков (в микронах)

Наименование растений	(2)	(1)	(3)*	(6)	(5)	(3)	(4)	Р. В. Федорова
Хлебные злаки								
Кукуруза . . . . .	72,6—95,3	106,7—122	66,5	80—100	—	86,4—92,0	86,7—98,7	—
Пшеница . . . . .	—	42,9—54,7	39,8—49,8	48—57	55—63	—	—	47,2—64,2
Рожь . . . . .	—	—	44,1	40—62	54—56	—	—	47,7—58,2
Ячмень . . . . .	—	—	29,2—41,7	—	43—58	—	38,5—49,3	—
Овес . . . . .	—	—	21,6—45,6	56—68	43—45	—	33,6—43,3	—
Просо . . . . .	—	—	26,7—31,4	—	49—55	39,6—44,0	—	—
Дикорастущие полевые злаки								
Тростник . . . . .	—	—	23,5	—	—	28,8—30,0	—	28,9—35,5
Перловник . . . . .	—	—	—	28,5—32,0	—	32,4—36,0	—	30,3—36,7
Мятлик . . . . .	—	—	22,3	—	—	28,5—32,0	—	27,8—35,3
Овсяница . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	29,7—34,2
Ежа . . . . .	—	—	27,2	23,5—36,0	—	28,8—36,0	—	29,3—36,0
Пырей . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	31,4—37,2

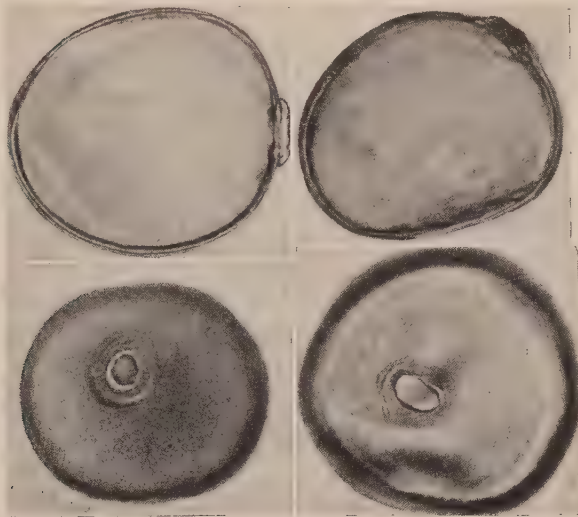
\* Для Triticum полгососит и одной разновидности T. dicossum фибрас указывает меньшие размеры: 32,9 до 35,9 м. Следует отметить, что размеры пылевых зерен Фибрасом указаны меньше, чем другими авторами. Повидимому, это можно отнести за счет применения им щелочного метода подготовки образцов.



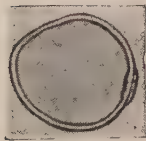
*a*



*б*



*в*



*г*



*д*

Рис. 1. Пыльца кукурузы (*a*), ржи (*б*), пшеницы (*в*), тростника (*г*) и овсяницы (*д*). Все микрофотографии сняты при одном и том же увеличении





При наших исследованиях выявилось, что для средней полосы СССР с достаточной достоверностью могут быть отделены друг от друга пыльца ржи, пшеницы и кукурузы. Для других культурных злаков потребуются дополнительные исследования.

Приводим описания пыльцевых зерен тех культурных злаков, определение которых не встречают особых затруднений.

Пыльца ржи имеет характерную, вытянутую эллипсоидную форму иногда с слегка расширенным одним концом\*. Пора расположена на боковой стороне зерна, чаще на расстоянии  $\frac{1}{3}$  его части от полюса, у более широкого конца. Пыльцевые зерна крупные (длиной 47,7—58,2  $\mu$ , шириной 30,2—42,2  $\mu$ \*). Диаметр околопорового валика может достигать 10  $\mu$ . Пора круглая, диаметр ее до 5,8  $\mu$ , чаще 5  $\mu$ . Толщина оболочки в среднем 1,8  $\mu$ , но может быть более 2  $\mu$ .

Как форма пыльцевых зерен, так и расположение поры для ржи являются характерными признаками, по которым можно произвести определение. Несмотря на некоторые варьирования пыльцы ржи в величине крупные ее размеры, своеобразная форма и другие особенности остаются постоянными и надежными диагностическими признаками при ее распознавании.

Для пыльцы пшеницы характерна яйцевидно-овальная, часто несколько неправильная форма. Размеры пыльцевых зерен по наибольшему диаметру 64,2  $\mu$  по наименьшему 47,2  $\mu$ . При измерениях пыльцы трех сортов пшеницы выявилось, что наиболее крупные размеры пыльцы имеются у пырейно-пшеничного многолетнего гибрида (49,0—64,2  $\mu$ ), в среднем на 2—3  $\mu$  больше, чем у сортов 186 и 599. Пора круглая или овальная, с диаметром 5—6  $\mu$ , расположена у полюса или сдвинута к боковой стороне зерна. Околопоровый валик широкий (диаметр 13—14  $\mu$ ) с слегка волнистым краем.

Для пыльцы гибридных сортов отмечен чрезвычайно интересный факт — наличие в некоторых случаях нескольких пор, расположенных рядом.

Пыльцевые зерна кукурузы являются наиболее крупными, превышающими по размеру зерна всех других видов. Величина пыльцевых зерен кукурузы указывается от 84,2  $\mu$  (2) до 122  $\mu$  (4). Повидимому, разнообразие этих величин объясняется не только результатом различной подготовки препаратов, но и естественным варьированием размеров пыльцы. Пора круглая, сравнительно небольшая, 6,8—9,1  $\mu$ . Околопоровый валик узкий. Пыльцевые зерна кукурузы характерны по форме: они сфероидальные или близки к сфероидальным. Эти два признака — большая величина и постоянство формы пыльцевых зерен — исключают возможность смешения пыльцы кукурузы с пылью каких-либо других злаков.

В заключение отмечаем перспективность изучения пыльцы злаков для молодых отложений голоцена, периода, в котором появляются культуры хлебных растений. Эти исследования в сочетании с археологическими могут дать новые данные о времени появления и расселения культурных растений на территории СССР.

Институт географии  
Академии наук СССР

Поступило  
12 XI 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Дорошенко. Тр. по прикл. ботанике, генетике и селекции, 18, 5 (1924).  
<sup>2</sup> Н. В. Кулешов, Журнал Главн. управл. землеустройства, 247 (1915). <sup>3</sup> Л. А. Куприянова, Морфология пыльцы однодольных. Флора и систематика высших растений, в. 7, Изд. АН СССР, 1948. <sup>4</sup> Н. Н. Овчинников, ДАН, 77, № 4 (1951).  
<sup>5</sup> G. Erdtman, Svensk Botanisk Tidskr., 38 (1933). <sup>6</sup> R. P. Wodenhouse, Pollen Grains, their Structure, Identification and Significance in Science and Medicine, 1935.  
<sup>7</sup> F. Firbas, Zs. f. Botanik, 31, 9/10 (1937).

\* Размеры здесь и в последующем приводятся для пыльцы, обработанной ацетолизным методом.



ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. В. ПИНЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ  
И ФОСФОРБАКТЕРИНА НА СОСТАВ ЗЕРНА ПШЕНИЦЫ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 6 II 1956)

Применению гранулированных удобрений в сельском хозяйстве и их влиянию на урожай важнейших сельскохозяйственных культур посвящен ряд работ (1-7).

Гранулированные фосфорные удобрения и фосфобактерин (5), повышая урожай растений, одновременно изменяют и качество зерна. Однако этой стороне вопроса до сих пор уделялось очень мало внимания. Обычная характеристика химического состава зерна по содержанию в нем белка и крахмала в настоящее время уже недостаточна. Под влиянием условий питания существенно изменяются состав и свойства белка и других важнейших соединений зерна.

С целью изучить влияние гранулированных фосфорных удобрений и фосфобактерина на качественный состав белков и фосфорные соединения зерна пшеницы в 1953 г. в Пушкине Ленинградской обл. на базе Всесоюзного института сельскохозяйственной микробиологии был поставлен вегетационный опыт с пшеницей сорта Диамант.

Пшеница высевалась в сосуды Кирсанова емкостью в 10 кг почвы. Почва — оподзоленный суглинок, pH 5,2. При набивке в сосуды вносилось: калийное удобрение в виде KCl (1,5 г на сосуд), азотное удобрение в виде  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (3 г на сосуд). Для нейтрализации почвенной кислотности в сосуды вносилось 5 г  $\text{CaCO}_3$ .

Фосфорное питание (кроме варианта с внесением фосфобактерина) давалось согласно схеме опыта в виде 19% суперфосфата (10 г на сосуд). На сосуд оставлялось 15 растений. Повторность 5-кратная.

Качественный состав белка характеризовался по содержанию в нем солерастворимой, спирторастворимой и щелочерастворимой фракций, фосфорный комплекс зерна — по содержанию в нем общего, органического, неорганического и конституционного фосфора (под последним в работе понимается сумма фосфора липидов и нуклеопротеидов).

Варианты опыта: 1 — НК (контроль), 2 — НК + P в виде порошковидного суперфосфата; 3 — НК + P в виде минеральных гранул суперфосфата; 4 — НК + P в виде органоминеральных гранул суперфосфата; 5 — НК + фосфобактерин.

По сравнению с контролем гранулированный суперфосфат дает более высокую прибавку урожая зерна, чем суперфосфат в порошковидном состоянии (см. табл. 1). При этом общий урожай в варианте с внесением органоминеральных гранул ниже, а урожай зерна выше, чем в варианте с внесением минеральных гранул (отношение хозяйственно полезной части урожая к общему урожаю в варианте № 3 равно 0,46, а в варианте № 4 равно 0,51).

Внесение в почву фосфобактерина значительно повысило по сравнению с контролем урожай зерна на сосуд. При этом в варианте № 5 урожай зерна выше, чем в варианте № 2, где в почву вносился порошковидный супер-

фосфат. Очевидно, внесение фосфробактерина способствовало мобилизации значительных количеств органического фосфора почвы.

Таблица 1

Общий урожай, урожай зерна на сосуд и вес 1000 зерен

№№ вариантов	Общий урожай		Урожай зерна		Вес 1000 зерен	
	в г на сосуд	в % к контр.	в г на сосуд	в % к контр.	в г	в % к контр.
1	38,6	100,0	17,1	100,0	37,5	100,0
2	46,7	120,9	21,4	125,1	39,8	106,1
3	49,2	127,4	22,5	131,6	40,3	107,4
4	44,9	116,3	23,2	135,7	39,3	104,8
5	45,0	116,5	21,9	128,1	41,0	109,3

Внесение фосфорных удобрений (см. табл. 2) и фосфробактерина не оказало значительного влияния на содержание в зерне белка и крахмала. Вместе с тем в зависимости от формы фосфорных удобрений существенно изменился состав белка (см. табл. 3).

Таблица 2

Содержание белка и крахмала в зерне пшеницы

№№ вариантов	Белок		Крахмал	
	в % на абс. сух. вес	в % к контр.	в % на абс. сух. вес	в % к контр.
1	16,19	100,0	58,71	100,0
2	16,70	103,1	58,40	99,5
3	16,07	99,2	58,09	98,9
4	16,70	103,1	58,09	98,9
5	16,64	102,1	56,86	96,8

Внесение в почву порошковидного суперфосфата незначительно повысило по сравнению с контролем содержание в зерне азота глиаина и снизило содержание азота глютеина. В вариантах №№ 3 и 4 с внесением гранулированного суперфосфата содержание глиаина значительно выше, а глютеина существенно ниже, чем в контроле и варианте № 2.

Таблица 3

Содержание общего азота и азота белковых фракций в зерне пшеницы

№№ вариантов	Общ. азот в % на абс. сух. вес	Азот в % к общ. азоту варианта			Отношение азот глиаина азот глютеина
		солевой азот	азот глиаина	азот глютеина	
1	3,05	20,7	40,3	39,0	1,03
2	3,18	21,5	43,0	35,5	1,21
3	3,05	18,5	53,4	28,1	1,90
4	3,18	18,4	57,8	23,8	2,42
5	3,21	19,1	46,4	34,5	1,34

При внесении порошковидного суперфосфата величина отношения глиаин/глютеин составила 1,21, а при внесении органоминеральных гранул она повысилась до 2,42.



Под влиянием фосфобактерина содержание основных белковых фракций в зерне изменилось сильнее (по сравнению с контролем), чем при внесении в почву порошковидного суперфосфата.

Полученные данные показывают, насколько условна характеристика качества зерна по общему содержанию в нем белка. Так, в вариантах №№ 2 и 4 содержание сырого протеина по азоту одинаково и составляет 3,18%, но по качественному составу белки этих вариантов резко различаются.

Под влиянием гранулированных удобрений и фосфобактерина значительно изменилось и содержание в зерне фосфорных соединений (см. табл. 4). Внесение суперфосфата и фосфобактерина в почву несколько повысило содержание фосфора в зерне.

Таблица 4

Содержание в зерне пшеницы общего фосфора и фосфора фракций

№ вариантов	Фосфор в ‰ на абс. сух. вес	Фосфор фракции в ‰ ко всему фосфору варианта			
		Кислотораствор. фосфор			конституцион.
		общ.	орг.	неорг.	
1	0,611	78,0	70,8	7,2	22,0
2	0,692	69,0	63,0	6,0	31,0
3	0,678	84,1	77,2	6,9	15,9
4	0,654	84,8	77,6	7,2	15,2
5	0,647	75,2	68,9	6,3	24,8

Данные табл. 4 свидетельствуют о различном влиянии порошковидного и гранулированного суперфосфата на распределение фосфора по фракциям. Так, под влиянием суперфосфата в порошковидном состоянии снижается по сравнению с контролем содержание в зерне общего и органического кислоторастворимого фосфора и повышается содержание конституционного фосфора. Внесение же в почву суперфосфата в гранулированном виде повышает содержание в зерне общего и органического кислоторастворимого фосфора и снижает содержание конституционного фосфора. Внесение фосфобактерина на распределение фосфора в зерне по фракциям существенного влияния не оказало.

Приведенные данные показывают, что условия фосфорного питания существенно влияют на биохимический состав зерна пшеницы. Очевидно, различные виды фосфорных удобрений изменяют поступление питательных веществ в растение, оказывают влияние на обмен веществ и на весь ход развития растения.

Настоящая работа выполнена под руководством чл.-кор. АН СССР С. Д. Львова, которому автор приносит глубокую благодарность.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
4 VII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. С. Авдонин, Гранулированные удобрения, 1952. <sup>2</sup> Е. Березова, А. Фадеева, Агробиология, № 1 (1950). <sup>3</sup> Г. П. Высокос, Подкормка посевов гранулированными удобрениями, Омск, 1949. <sup>4</sup> А. А. Лызин, Сов. агрономия, № 1 (1951). <sup>5</sup> Р. А. Менкина, Сборн. Роль микроорганизмов в питании растений, 1953. <sup>6</sup> А. В. Соколов, Распределение питательных веществ в почве и урожай растений, Изд. АН СССР, 1947. <sup>7</sup> И. И. Самойлов и др., Докл. ВАСХНИЛ, в. 3 (1950).

Р. С. ПОЛЯКОВА

## О ВЗАИМОСВЯЗИ ВЕЛИЧИНЫ И СТРОЕНИЯ МОЗГА НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ГРЫЗУНОВ С ИХ ОБРАЗОМ ЖИЗНИ И ДВИГАТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 2 IX 1955)

В настоящей работе на примере грызунов делается попытка установить связь между величиной и строением мозга и его отделов и образом жизни животного в постнатальном периоде развития. На значение движений в формировании нервной системы указывал еще И. М. Сеченов <sup>(1)</sup>. Исследования взаимосвязи внешних условий с величиной и структурой мозга проводились на рыбах <sup>(2-4)</sup>, амфибиях <sup>(5)</sup>, птицах <sup>(6-8)</sup>, грызунах <sup>(5, 9-11)</sup>.

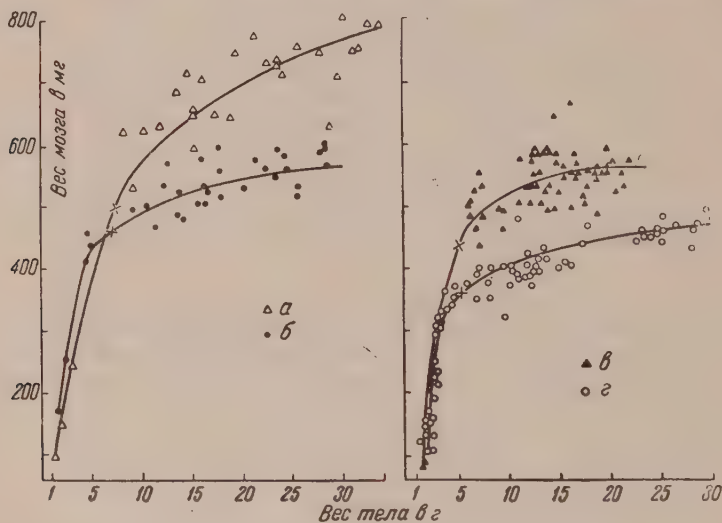


Рис. 1. Возрастные изменения веса мозга грызунов после рождения.  
X — открытие глаз. а — желтогорлая мышь, б — полевая мышь,  
в — рыжая полевка, г — серая полевка

Большое разнообразие образа жизни грызунов и возможность получения материала в большом количестве послужили основанием к выбору этой группы животных для работы. Исследовано 270 экз. 4 видов грызунов, принадлежащих к различным систематическим и экологическим группам мышей (желтогорлая мышь *Apodemus flavicollis* Melch. и полевая мышь *Apodemus agrarius* Pall.) и полевок (серая полевка *Microtus arvalis* Pall. и рыжая полевка *Clethrionomys glareolus* Schr.).

В ранний период жизни мозг растет быстрее других органов; это явление было отмечено Бэром для развития зародыша <sup>(12)</sup>. Наиболее быстрый рост мозга наблюдается до открытия глаз (см. рис. 1). Так например, вес

мозга 2-дневной серой полевки, равный 110 мг при весе тела 1,8 г, к моменту прозревания возрастает в среднем до 380 мг (при весе тела 4,5—5 г), т. е., в 3,5 раза. С момента прозревания вес мозга возрастает примерно до 480 мг (при весе тела 30—32 г), т. е. в 1,2 раза. В первые дни жизни разница в величине мозга у 4 видов грызунов незначительна. Различие в весе мозга появляется к моменту открытия глаз и особенно велико у взрослых особей. У желтогорлой мыши рост мозга идет быстрее, чем у полевой мыши, у рыжей полевки быстрее, чем у серой полевки (рис. 1).

Различие в величине мозга тесно связано с интенсивностью обмена веществ<sup>(9)</sup> и поведением животного, т. е. высшей нервной деятельностью. Наиболее крупным мозгом обладает желтогорлая мышь (760—770 мг, или 2,3—2,5% от веса тела)\*. Сложность поведения, большая двигательная активность, высокий уровень обмена, значительное развитие органов чувств — все это, повидимому, не может не находиться в связи с большей величиной и сложностью строения мозга у этого вида по сравнению с другими исследованными грызунами. Желтогорлая мышь — семеноядная форма с очень ограниченным выбором кормов. Возможно, что калорийный семенной корм оказал влияние на уровень обмена веществ. У мышей уровень этот выше, чем у полевок, о чем говорит более совершенная их терморегуляция<sup>(13)</sup>. Кроме того, в процессе добывания и запасаания семян (до 4 кг желудей)<sup>(14)</sup> желтогорлая мышь проявляет большую двигательную активность, что также говорит о большей энергии обмена этого вида по сравнению с другими. Зимой, например, она пробегает по снегу до 560 м в день, в среднем 329 м\*\*, лазает по кустарникам и деревьям (где в дуплах устраивает гнезда и запасает корм), причем движения ее отличаются большой ловкостью, точностью и разнообразием. Активна в сумерки и ночью, в связи с чем у нее хорошо развиты зрение, обоняние и слух.

Полевая мышь питается, наряду с семенами, зелеными частями растений, насекомыми, червями и др. Она менее подвижна по сравнению с желтогорлой мышью. Так, длина ее дневного пробега по снегу — 184 м. Инстинкт запасаания развит слабее. Активна в дневное время и в сумерки. Мозг ее меньше, чем у предыдущего вида (580—590 мг, или 1,8—1,6% от веса тела).

Основу питания серой полевки составляют зеленые части растений. Из исследованных видов она наименее подвижна в связи с тем, что находит корм в изобилии вокруг норы. Ее дневные передвижения не превышают десятка метров<sup>(14)</sup>. Движения очень однообразны и несложны (пробежки по кормовым тропам). Инстинкт запасаания выражен крайне слабо. Органы обоняния и зрения развиты слабее, чем у других видов. Мозг ее по величине — наименьший из исследованных грызунов (450 мг, или 1,1—1,2% от веса тела). Меньшая подвижность по сравнению с мышами и, особенно, с желтогорлой мышью, менее развитые органы чувств, питание малокалорийным травянистым кормом — связано, вероятно, с меньшей величиной мозга серой полевки.

Рыжая полевка по типу питания отличается от серой полевки тем, что в ее рационе значительную роль играют семена и животный корм. Она более подвижна, длина дневного пробега по снегу равна в среднем 94 м (до 260 м); лазает по деревьям и кустарникам. Инстинкт запасаания развит у нее сильнее, чем у серой полевки, хотя обычно запасы невелики<sup>(14)</sup>. В связи со смешанным питанием и суточным ритмом активности, близким к мышам, органы зрения и обоняния развиты лучше, чем у серой полевки. Мозг ее значительно крупнее, чем у предыдущего вида (580—570 мг, или 1,7% от веса тела).

\* Здесь и дальше сравниваются взрослые животные с одинаковым весом тела (28 г).

\*\* Данные по величине пробега грызунов приводятся по личному сообщению П. А. Свириденко.



Сравнение величины больших полушарий показывает, что и здесь в процессе роста наблюдаются различия, связанные с экологическими особенностями вида. Наиболее крупные большие полушария — у желтогорлой мыши (1,7% от веса тела и 54% от веса мозга), наименьшие — у серой полевки (0,96% от веса тела и 50,3% от веса мозга). У полевой мыши они составляют, соответственно, 1,2 и 52,4% у рыжей полевки 1,3 и 53,6%.

Развитие органов чувств является одним из мощных факторов формирования мозга. В настоящем кратком сообщении мы ограничимся изложе-

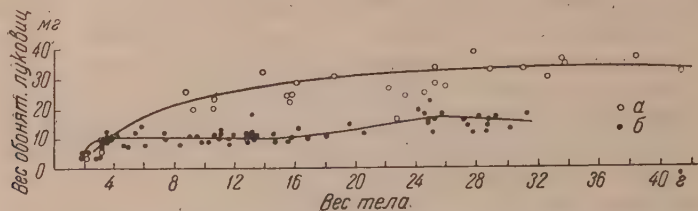


Рис. 2. Возрастные изменения веса обонятельных луковиц грызунов. а — желтогорлая мышь, б — серая полевка

нием данных о постэмбриональном росте части мозгового отдела обонятельного анализатора — обонятельных луковиц.

Величина этой части обонятельного анализатора связана с экологией вида, с типом питания и ритмом суточной активности. При рождении и в первые дни жизни обонятельные доли, луковицы всех 4 видов грызунов по величине отличаются незначительно: у 5-дневной желтогорлой мыши вес их равен 6 мг, что составляет 2,9% от веса мозга, у серой полевки этого же возраста 7,6 мг, или 2,7% от веса мозга (см. рис. 2). В дальнейшем рост их идет неодинаково. У взрослой семенной, ведущей ночной и сумеречный образ жизни желтогорлой мыши обонятельные луковицы значительно крупнее (в среднем 33,4 мг, или 0,1% от веса тела и 4,5% от веса мозга), чем у травоядной серой полевки (15 мг, или 0,05% от веса тела и 3,2% от веса мозга). Активные поиски семян преимущественно в ночное время требуют от желтогорлой мыши хорошо развитых органов чувств; серой полевке проще отыскивать пищу, и в связи с этим органы обоняния развиты у нее слабее. У взрослых особей полевой мыши обонятельные луковицы весят в среднем 24,8 мг, что составляет 0,08% от веса тела и 4,3% от веса мозга, у рыжей полевки, соответственно, 20,4 мг, или 0,09 и 3,7%.

Кроме различия в величине обонятельных луковиц, у исследуемых видов грызунов имеется разница и в особенностях их гистологического строения (см. рис. 3 и 4). У желтогорлой мыши в гломерулярном слое клубочки более крупные, круглой формы, более резко отграничены зернистыми клетками друг от друга. У серой полевки клубочки мельче, овальной формы, отграничены нерезко, иногда сливаются между собой. При большей величине обонятельных луковиц количество зернистых клеток, разграничивающих клубочки, у желтогорлой мыши больше, чем у серой полевки. Большее развитие у желтогорлой мыши зернистого слоя, относящегося к афферентной системе <sup>(15)</sup>, в сравнении с серой полевкой может быть связано с поисками семян и ночным образом жизни. Плексиформный слой шире у желтогорлой мыши, чем у серой полевки, и в нем больше клеток, мигрировавших из митрального слоя.

Наличие довольно крупных обонятельных луковиц, выступающих на всю длину за передний край больших полушарий, а также сильно развитая обонятельная ветвь тройничного нерва говорят о значительной роли обоняния в жизни грызунов.

В опытах П. А. Свириденко <sup>(16)</sup> по разыскиванию мышевидными грызунами семян, зарытых в землю, желтогорлая мышь разрыла безошибочно 98,6% мест, где были закопаны семена. Опытами установлено, что желто-



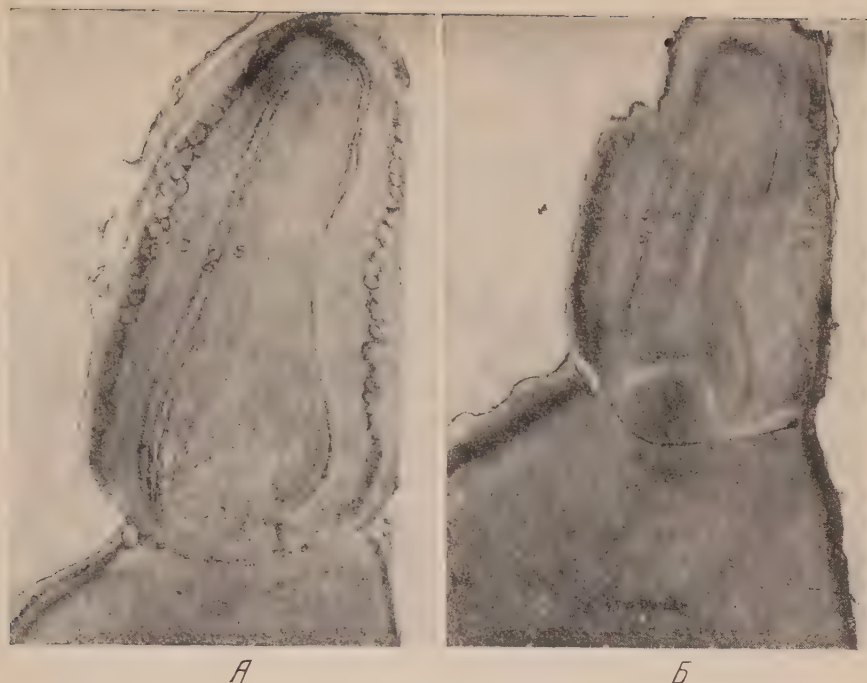


Рис. 3. Горизонтальные срезы через обонятельную луковицу желтогорлой мыши (А) и серой полевки (Б). 1 — периферический слой обонятельных волокон, 2 — слой клубочков, 3 — наружный плексиформный (молекулярный) слой, 4 — слой митральных клеток, 5 — внутренний плексиформный слой, 6 — слой зернистых клеток и волокон белого вещества, 7 — слой эпендимы (перивентрикулярный). Срезы сделаны на одном уровне (середина обонятельной луковицы). Видна разница в величине обонятельных луковиц (44 X)

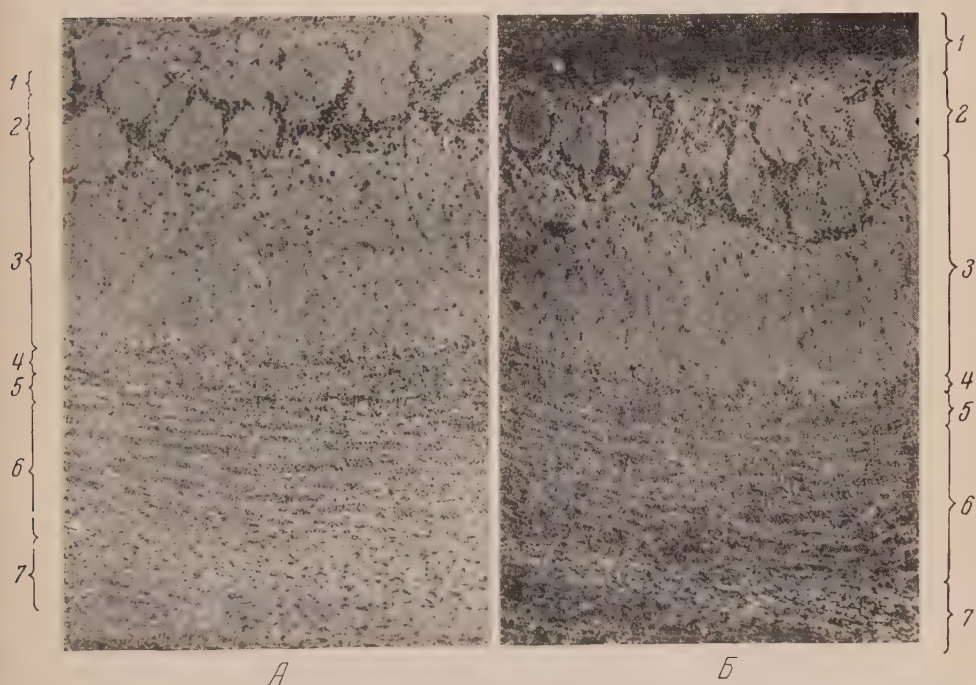


Рис. 4. Горизонтальные срезы через обонятельную луковицу желтогорлой мыши (А) и серой полевки (Б). Обозначения те же, что на рис. 3 (110X)



горлая мышь распознает семена, зарытые в землю на глубину не только 3—5, 7 и 11 см, но и на 30 см (<sup>17</sup>). Полевая мышь точно разрыла 84% мест, где были закопаны семена, рыжая полевка 85,3%. Из всех видов грызунов, участвовавших в опыте, серая полевка была наименее способной к розыску корма, зарытого в землю.

Результаты этих опытов в основном согласуются с нашими данными о величине и строении обонятельных луковиц у этих видов грызунов. Большая величина обонятельных луковиц у полевой мыши в сравнении с другими видами может быть объяснена тем, что в ее питании особенно значительное место занимают насекомые.

Представленные в настоящей статье материалы показывают взаимосвязь величины и строения мозга с образом жизни и двигательной активностью.

Выражаю благодарность проф. И. Д. Стрельникову за руководство и ряд ценных замечаний при выполнении настоящей работы.

Естественно-научный институт им. П. Ф. Лесгафта  
Академии педагогических наук РСФСР

Поступило  
17 IX 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. М. Сеченов, Избр. тр., 1935, стр. 168. <sup>2</sup> Е. Н. Павловский, М. Н. Курепина, Очерки по общим вопросам ихтиологии, 1953. <sup>3</sup> Р. Я. Брагинская, ДАН, 59, № 6 (1948). <sup>4</sup> А. Н. Световидов, Тр. Зоол. инст. АН СССР, 13, 390 (1953). <sup>5</sup> Б. С. Матвеев, Тр. V Всесоюзн. съезда анат., гистол., эмбриол., 1951 стр. 68. <sup>6</sup> Л. К. Шапошников, ДАН, 91, № 3 (1953). <sup>7</sup> Л. К. Шапошников, Зоол. журн., 33, в. 1, 679 (1954). <sup>8</sup> Т. А. Скворцова, ДАН, 94, № 2 (1954). <sup>9</sup> И. Д. Стрельников, ДАН, 88, № 2 (1953). <sup>10</sup> М. О. Гуревич, Г. Х. Быховская, Я. Урановский, Сб. тр. Ин-та высш. нервн. деят., в. 1,3 (1929). <sup>11</sup> Н. Stephan, Morphol. Jahrbuch, 93, H. 4, 426 (1954). <sup>12</sup> К. Бер, История развития животных, 1, 1950. <sup>13</sup> И. Д. Стрельников, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2, 276 (1940). <sup>14</sup> Н. П. Наумов, Очерки сравнительной экологии мышевидных грызунов, 1948, стр. 21, 28, 55. <sup>15</sup> А. С. Allison, J. Comp. Neurol., 98, № 2, 309 (1953). <sup>16</sup> П. А. Свириденко, Зоол. журн., 30, 4, 344 (1951). <sup>17</sup> П. А. Свириденко, Зоол. журн., 33, 876 (1954).

С. Г. МЮГЕ

## К ФИЗИОЛОГИИ ПИТАНИЯ ГАЛЛОВОЙ НЕМАТОДЫ

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 30 XI 1955)

Отличительной особенностью воздействия галловой нематоды на растение является, как известно, развитие на корнях галлов и гигантских клеток в них. Последние рассматриваются как трофические посредники между нематодой и растением (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>). Многие авторы считают, что гигантская клетка — многоядерный синцитий (<sup>4</sup>). Однако можно высказать другую, более вероятную мысль, согласно которой гигантская клетка возникает в результате многократного деления ядра без сопутствующего деления плазмы. На это, во-первых, указывает типичное для гигантских клеток скопление ядер в одном и том же месте плазмы гигантской клетки (<sup>2</sup>), и во-вторых, обеднение галлов нуклеиновыми кислотами, что в аналогичных случаях, приводит также к росту гигантских клеток (<sup>3</sup>).

Целью наших опытов было проследить реакции растения на галловую нематоду (*Meloidogone incognita*). Анализы, как правило, проводились гистохимически на корнях огурцов, томатов, а также в целях сравнения на салате, бегониях, горохе, редисе, кукурузе. Исследовались дыхание, дыхательные ферменты, рН, азотистый обмен и физиологически активные вещества. Были использованы для исследования простые и сложные (сингаллы), крепкие и разрушающиеся галлы, а также здоровые корни. Дыхательный коэффициент оказался в корнях здоровых огурцов равным 0,8 в галлах крепких 0,6, в разрушающихся 0,7. Поглощение кислорода на 1 г в час оказалось: у здоровых корней 0,45, в галлах крепких 1,53, в галлах разрушенных 0,51. Для выяснения причин увеличения интенсивности дыхания больных корней перечисленных выше растений нами проводились исследования дыхательных ферментов. В местах образования галлов резко активизировались пероксидаза и цитохромоксидаза. Полифенолоксидаза была обнаружена в галлах редиса. Активация окислительных ферментов происходила прямо пропорционально степени развития галлов. Исследование кислотности дало следующие результаты: рН здорового корня оказалось в паренхиме 4,8, проводящие пучки 5,2; галла крепкого 6,8—7,0; галла разрушающегося 7,2—8,0. Такое резкое возрастание щелочности, как показали дальнейшие опыты, вызывается прогрессивным накоплением аммиака в местах нахождения нематоды. Аммиак определялся реактивом Несслера.

Для изучения азотного обмена галлы исследовались на наличие SH-групп, аминокислот, нуклеиновых кислот и белка. Освобождение сульфгидрильных групп указывает на расщепление молекул белка по месту дисульфидных мостиков. В галлах, обработанных ацетатом цинка и нитропруссидом натрия, у головного конца самок в пределах гигантских клеток образуется интенсивное окрашивание, свидетельствующее о наличии SH-групп. Аминокислоты определялись нингидрином. По мере роста галлов их количества увеличиваются. Реактивом Унна исследовались нуклеиновые кислоты. Количество рибонуклеиновой кислоты в паренхиме галлов уменьшается в местах нахождения нематод, тимонуклеиновая кислота без изменений.



Следовательно, под действием экскрета нематоды происходит расщепление белка до более простых азотистых соединений, которыми она питается.

В целях изучения причины роста галлов были исследованы физиологические активные вещества. А. А. Устинов<sup>(4)</sup> предполагает, что рост галлов обуславливается гормонами роста. Вент<sup>(7)</sup> считает, что без ауксина нет роста. Нами были проделаны гистохимические анализы на гетероауксин. Характерного окрашивания получено не было. Биологическая проба на ауксин проводилась на coleoptilyах овса и сравнивалась со шкалой различных концентраций гетероауксина. Рост coleoptilyей в эфирной вытяжке из галлов не превышал роста, показанного в контроле (здоровые корни). Анализы токсинов проводились по следующей методике. Из галлов и из здоровых корней делались водные вытяжки (1 : 100), кипятились (для уничтожения ферментов), и в них выращивались проростки азиатской фасоли (*Phaseolus aureus*). По изменению темпа роста корешков определялось наличие токсинов. За первые 26 час. рост корешков фасоли в вытяжках из галлов был сильно заторможен по сравнению с вытяжками из здоровых корней. Однако по мере роста растений токсическое действие вытяжек из галлов сказывалось все меньше и меньше и по истечении 2 суток стало стимулировать рост корешков. Через 5 дней корешки в вытяжке из старых галлов обогнали рост корешков из здоровых корней примерно на 30%, а из воды—на 150%.

Следовательно, галл образуется не в результате воздействия особых гормонов роста, выделяющихся в самом растении, а или под влиянием токсинов, выделяемых самой нематодой, или, скорее всего, продуктов взаимодействия нематоды с растением. Эти токсины и изменяют нормальные ростовые процессы. Известно<sup>(8)</sup>, что некоторые аминокислоты стимулируют патологическое разрастание меристемы. Возможно, что освобождение нематодами аминокислот и является причиной роста галлов. Разрастание меристемы происходит на путях нисходящих токов в растении, несущих продукты синтеза. Так как в галле нормальные процессы роста приостановлены, то поступающие питательные вещества используются растением неполностью, что способствует развитию нематоды. С другой стороны, галл можно рассматривать как защитный барьер растения от воздействия нематоды.

По мере жизни галловая нематода доводит галл до такого состояния (ощелачивание, накопление продуктов жизнедеятельности), что дальнейшее ее пребывание в галле становится невозможным, и личинки покидают галл (сингалл), уступая место сапробиотическим нематодам<sup>(1,2)</sup>.

Работа проводилась под руководством проф. А. А. Парамонова в тесном контакте с доктором биологических наук К. Т. Сухоруковым, которым автор выражает признательность.

Гельминтологическая лаборатория  
Академии наук СССР

Поступило  
25 XI 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Парамонов, Тр. Гельминтолог. лаб. АН СССР, 4 (1952). <sup>2</sup> А. А. Парамонов, Зоол. журн., 33, 5 (1954). <sup>3</sup> Д. А. Сабинин. О значении корневой системы в жизнедеятельности растений, 1949. <sup>4</sup> А. А. Устинов, Тр. Зоол. инст. АН СССР, 9 (1951). <sup>5</sup> Christi J. R. Host, Proc. Helm. Washingt., 16, 2 (1949). <sup>6</sup> O. Orsos, Untersuchungen über die sogenannten Neuro-Hormonen Protoplasma, 6, 3, 1936. <sup>7</sup> F. M. Went, Rec. Trav. Bot. Néerl., 25 (1928). <sup>8</sup> R. A. Steinberg, Bull. Torrey Bot. Club, 78, № 3 (1951).



ПАЗАРИТОЛОГИЯ

К. М. РЫЖИКОВ, Н. М. ГУБАНОВ и К. П. ФЕДОРОВ

**РАСШИФРОВКА БИОЛОГИЧЕСКОГО ЦИКЛА ПРОТОСТРОНГИЛЮСОВ  
ЗАЙЦА-БЕЛЯКА**

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 30 XI 1955)

Исследования, результаты которых излагаются в настоящей статье, проводились в Якутии в летние месяцы 1955 г. в период работы там экспедиции Гельминтологической лаборатории АН СССР. Работа проводилась в Мегино-Кангаласском районе, где в течение ряда лет сотрудниками Якутского филиала АН СССР ведутся стационарные наблюдения по биологии и экологии зайца-беляка.

Предполагалось, что немаловажная роль в ряду факторов, обуславливающих колебание численности зайцев, принадлежит гельминтам. В связи с этим было предпринято детальное изучение фауны гельминтов якутского зайца и динамики отдельных гельминтозов. В плане этих работ проводились и исследования по расшифровке биологического цикла протостронгилюсов.

Протостронгилюсы относятся к числу самых распространенных и наиболее патогенных гельминтов зайца в Якутии.

В центральных районах республики у зайца паразитируют два вида этих нематод: *Protostrongylus kamenskyi* Schulz, 1930 и *Protostrongylus terminalis* (Passerini, 1884) Kamensky, 1905. Оба вида, как правило, встречаются в легких животных одновременно.

Биологический цикл обоих видов до настоящего времени оставался нерасшифрованным. Приступая к его изучению, мы исходили из того, что развитие этих гельминтов должно протекать со сменой хозяев. Такое предположение строилось на данных литературы, касающихся других видов рода *Protostrongylus*.

К настоящему времени изучены биологические циклы ряда видов протостронгилюсов, паразитирующих у коз и овец, а также двух видов этого рода, паразитирующих у зайца и кролика.

Исследования по биологии протостронгилюсов овец и коз проводились рядом авторов, причем наибольший вклад в решение этого вопроса сделан трудами Э. А. Давтяна<sup>(2)</sup> и С. Н. Боева<sup>(1)</sup>.

Изучением биологии протостронгилюсов лепорид занимались Жуайе и Го<sup>(4)</sup>, работавшие с паразитом дикого кролика — *P. cuniculorum*, а также Р. С. Шульц и А. Н. Каденаци<sup>(3)</sup>, которые проводили наблюдения над *P. tauricum*, паразитирующим у зайца-русака в южных районах Европейской части Союза.

Во всех случаях, когда биологический цикл паразитов в той или иной мере был решен, промежуточными хозяевами протостронгилюсов оказывались наземные моллюски.

Результаты наших исследований сводятся к следующему.

Самки паразитов откладывают яйца в просветы дыхательных путей. Исследуя соскобы со стенок бронхов и трахей, мы находили в них яйца на различных стадиях развития, начиная с начальных стадий дробления содержимого яйца. Развитие личинки в яйце происходит в тот период, пока яйцо находится в органах дыхания. Здесь же личинки покидают оболочку яйца и, проникая по трахее в ротовую полость животного, попадают затем



в пищеварительный тракт, откуда с калом выходят во внешнюю среду. Вышедшие из организма зайца личинки характеризуются следующими признаками: длина тела 0,34—0,35 мм, максимальная ширина 0,016—0,019 мм; пищевод булавовидной формы длиной 0,13—0,14 мм; хвостовой конец заострен, не имеет дорзального шипа; анус в 0,051—0,054 мм от заднего конца тела. Длительное пребывание личинок во внешней среде не ведет к их заметным морфолого-анатомическим изменениям.

Как отмечалось выше, зайцы в центральных районах Якутии в подавляющем большинстве имеют двойную протостронгилезную инвазию, т. е. они одновременно инвазированы видами *P. kamenskyi* и *P. terminalis*. В связи с этим, исследуя личинок, полученных из легких зайца и добытых из кала, мы пытались уловить в их строении такие признаки, которые позволили бы провести их видовую дифференциацию. Этого нам не удалось сделать, как не удалось затем найти этих признаков и у инвазионных личинок.

Следующим этапом нашей работы было обследование различных стадий зайца с целью отыскания наземных моллюсков — предполагаемых промежуточных хозяев протостронгилюсов. В результате этих исследований установлено, что на обследуемой территории обитают моллюски, относящиеся к четырем родам: *Vallonia* (*V. tenuilabris*), *Pupilla* (*P. muscorum*), *Succinea* (*S. chrysis* и *S. ablonga*) и *Arion*\*.

По стадиям обитания зайца представители указанных родов моллюсков распределяются следующим образом: на пойменных лугах (пойма р. Лены) найдены все перечисленные формы моллюсков; на аласах (открытые пространства среди тайги, обычно с одним или несколькими озерами) найдены также все формы; на горах найдены только слизни (*Arion*); в лиственничном, сосновом и смешанном лесу моллюсков не найдено.

В пределах каждой из указанных стадий представители отдельных видов моллюсков довольно строго придерживаются определенных мест. *V. tenuilabris* и *P. muscorum* встречаются только на тех участках поймы и аласов, которые покрыты ивняком или другой лиственной кустарниковой растительностью и имеют среднюю увлажненность почвы. На открытых пространствах луга они, как правило, не обитают. Представители родов *Succinea* и *Arion* имеют более широкое распространение. Они встречаются как на открытых пространствах, так и на поросших кустарником; однако предпочитают более увлажненные места, покрытые густой травянистой растительностью.

Различна частота встречаемости моллюсков: *V. tenuilabris* и *P. muscorum* в характерных для них стадиях обитания встречаются обычно в большом количестве экземпляров: на 1 дм<sup>2</sup> почвы удавалось находить до 50—60 этих моллюсков; обычно же количество на указанную площадь составляло 2—10 экз. Представители родов *Succinea* и *Arion* никогда не образуют таких скоплений и встречаются единичными экземплярами; в местах их обитания на 10 площадок указанного размера более 8 этих моллюсков собрать не удавалось.

Собранные моллюски исследовались на зараженность личинками протостронгилюсов. Исследование велось путем просмотра под микроскопом сдавленного между стеклами тела моллюсков, которые предварительно освобождались от раковины. Таким образом было просмотрено 330 экз. *V. tenuilabris*, 80 экз. *P. muscorum*, 18 экз. моллюсков рода *Succinea* и 5 экз. рода *Arion*. При этом личинки протостронгилюсов найдены только у моллюсков *V. tenuilabris* и *P. muscorum*. Зараженными оказались в среднем 30% *V. tenuilabris* и 36% *P. muscorum*. Обычно у одного моллюска встречается 1—3 экз. личинок; в нескольких случаях найдено 4—6 личинок, в одном случае — 12 личинок.

\* Определение моллюсков произведено П. В. Матекиным, за что авторы выражают ему благодарность.



Личинки локализируются в ноге моллюска, неинцистированы. Встречались личинки различных стадий развития: личинки — морфологически сходные с выделенными из кала зайца и более крупные с одним или двумя кутикулярными чехликами. Личинки, заключенные в два чехлика (верхний — тонкий, прозрачный и нижний — плотный, с грубой поперечной складчатостью коричневого цвета), являются инвазионными, что было установлено описанным ниже опытом заражения кроликов.

Инвазионная личинка вместе с покрывающими ее чехликами обычно свернута кольцом. Длина личинки (выдавленной из чехликов) 0,50—0,64 мм; максимальная ширина 0,051—0,058 мм. Пищевод занимает несколько меньше одной трети длины тела. Кишечник сложен из темных крупных клеток. Хвост короткий, заостренный без шипа.

Помимо исследований естественно зараженных моллюсков, проводились опыты искусственного заражения. Для опыта были взяты моллюски *V. tenuilabris*, *P. muscorum* и рода *Succinea*. Моллюски помещались в стеклянные банки, на дно которых клалась земля с личинками протостронгилюсов. Банки находились в жилом помещении в условиях комнатной температуры. Моллюски исследовались периодически небольшими партиями.

Всего было вскрыто 40 экз. *V. tenuilabris*, 20 экз. *P. muscorum* и 14 экз. рода *Succinea*. Все исследованные моллюски видов *V. tenuilabris* и *P. muscorum* оказались зараженными личинками. Интенсивность заражения колебалась от единичных экземпляров личинок у одного моллюска до 5—6 и даже 16 в одном случае. Ни у одного вскрытого экземпляра *Succinea* личинок паразитов не найдено. Установлено, что в процессе своего развития в организме моллюска личинки претерпевают двукратную линьку. Инвазионной стадии в теле моллюска они достигают на 30—35 день.

Последним этапом нашей работы были опыты заражения инвазионными личинками окончательного хозяина. Опыты проводились на двух крольчатах. Животным скармливались инвазионные личинки вместе с телом моллюсков вида *V. tenuilabris*. Один кролик получил в несколько приемов 160 инвазионных личинок. Кролик исследовался на 22 день после последней дачи инвазионного материала. В кале его были найдены подвижные личинки протостронгилюсов, а при вскрытии из легких и трахеи извлечены 37 взрослых паразитов, принадлежащих к двум видам: было найдено 31 экз. *P. kamenskyi* и 6 экз. *P. terminalis*.

Второй кролик получил около 60 инвазионных личинок. Исследование его производилось на 19 день после заражения. Из легких кролика извлечено 6 паразитов: 5 экз. *P. kamenskyi* и 1 экз. *P. terminalis*.

Результаты этих опытов, хотя они и были поставлены на малом количестве животных, дают основание считать вопрос о биологическом цикле протостронгилюсов зайца-беляка применительно к условиям Якутии в принципе решенным. Развитие их, как и других протостронгилид, протекает при участии промежуточных хозяев — наземных моллюсков, причем к числу последних мы относим не только *Vallonia tenuilabris*, через посредство которой удалось экспериментально воспроизвести протостронгилез у кролика, но и *Pupilla muscorum*, опыты с которой пока не удалось завершить, но роль которой в заражении зайцев протостронгилюсами в Якутии кажется несомненной.

Гельминтологическая лаборатория  
Академии наук СССР  
и Якутский филиал Академии наук СССР

Поступило  
29 XI 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Н. Боев, Тр. Казахск. НИВИ, 4, 283 (1940). <sup>2</sup> Э. А. Давтян, Зоол. сборн. АН АрмССР, 6, 185 (1949). <sup>3</sup> Р. С. Шульц, А. Н. Каденацци, ДАН, 69, № 5, 707 (1949). <sup>4</sup> Ch. Joyeux, G. Gaud, Arch. de l'Inst. Pasteur du Maroc, 3, № 6, 383 (1946).